



TIAGO ILLIPRONTI GIRARDI

**EFEITO DE INTERFACE NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE
InP/GaAs**

**CAMPINAS
2012**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

TIAGO ILLIPRONTI GIRARDI

**EFEITO DE INTERFACE NAS PROPIEDADES
ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE InP/GaAs**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Iikawa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Física

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO TIAGO ILLIPRONTI GIRARDI E ORIENTADA PELO PROF. FERNANDO IIKAWA

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Fernando Iikawa".

CAMPINAS
2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

G441e Girardi, Tiago Illipronti, 1986-
Efeito de interface nas propriedades ópticas de pontos
quânticos de InP/GaAs / Tiago Illipronti Girardi. --
Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Fernando Iikawa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores – Propriedades ópticas. 2. Pontos
quânticos. 3. Heteroestruturas. 4. Fotoluminescência.
5. Fosfeto de índio. 6. Arsenieto de gálio.
7. Fotoluminescência resolvida no tempo. 8. Poços quânticos.
I. Iikawa, Fernando, 1960- II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Interface effect on the optical properties of InP/GaAs quantum dots

Palavras-chave em inglês:

Semiconductors – Optical properties

Quantum dots

Heterostructures

Photoluminescence

Indium phosphide

Gallium arsenide

Time resolved photoluminescence

Quantum wells

Área de Concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Fernando Iikawa [Orientador]

Yara Galvão Gobato

Odilon Divino Damasceno Couto Junior

Data da Defesa: 27-08-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
TIAGO ILLIPRONTI GIRARDI – R.A. 036293 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 27 / 08 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Takawa - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Yara Galvão Góbato – DF/UFSCar

Prof. Dr. Odilon Divino Damasceno Couto Junior
DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Fernando Iikawa, pela oportunidade, orientação e paciência.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro.

À Profa. Maria José Brasil, pela colaboração nos experimentos e pelas discussões.

À Profa. Mônica Cotta, pela colaboração no crescimento das amostras.

Ao Luiz Tizei e Prof. Daniel Ugarte, pelas medidas de TEM.

Aos colegas do GPO Everton, Miguel, Paulo, Guilherme e Cheo, pelo auxílio em diversas etapas do trabalho.

Ao Milton Tanabe, pelo auxílio no laboratório.

Aos meus pais, Wilson e Silvana, pelo apoio e por todas as oportunidades que me ofereceram.

A toda a minha família, em especial o meu tio e padrinho Rosivaldo Jr, que desde cedo incentivou o gosto pelo conhecimento e pela ciência e aos meus tios e tias, que me ajudaram em diversas ocasiões durante o tempo que morei em Campinas e a meu avô Rosivaldo, pelo carro.

Aos meus amigos e a todos que fizeram desses anos de estudo uma época, digamos, pitoresca.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho e que porventura eu não tenha mencionado.

Resumo

Neste trabalho, estudamos o efeito de diferentes condições de interface de InP/GaAs nas propriedades ópticas de pontos quânticos auto-organizados, crescidos por epitaxia de feixe químico, no modo Stranskii-Krastanov. Espera-se que os pontos quânticos de InP/GaAs apresentem alinhamento de bandas do tipo II, e somente os elétrons ficam confinados, enquanto os buracos ficam localizados nas camadas de GaAs em volta do ponto quântico, atraídos pelo elétron. No entanto, devido ao efeito de mistura de átomos nas interfaces o perfil de potencial nas interfaces pode ser alterado significativamente, afetando, com isso, as propriedades ópticas dos pontos quânticos.

Foram estudadas amostras com as seguintes condições de interface entre a camada de InP e as camadas de GaAs: inclusão ou não de uma camada de InGaP em uma ou nas duas interfaces. O InGaP gera uma barreira para ambos os tipos de portadores de carga em uma junção tanto com o GaAs como InP e evita a difusa de As das camadas de GaAs para a de InP.

Através de medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, observamos a variação do tempo de decaimento da emissão óptica associada aos pontos quânticos de acordo com as diferentes condições de interface. Foi observado um tempo *curto* de decaimento em amostras sem a inclusão de InGaP e com a inclusão apenas na interface superior, enquanto foi observado um tempo *longo* quando incluímos camadas de InGaP em ambas as interfaces.

O tempo de decaimento curto é incompatível com o alinhamento de bandas do tipo II, que deveria separar espacialmente o elétron do buraco. A partir desses resultados e estudos anteriores a esse trabalho, pudemos concluir que o tempo curto se deve à mistura de átomos nas regiões de ambas as interfaces, gerando ligas que localizam os portadores próximos um ao outro. O tempo longo na amostra contendo InGaP nas duas interfaces é atribuído à separação espacial do elétron e do buraco. O efeito de mistura de átomos nas interfaces, neste caso, não forma uma liga na interface que localize os dois tipos de portadores próximos um ao outro. Isso pode ser uma alternativa de preparação de pontos quânticos de InP/GaAs onde se mantém separados espacialmente o elétron e o buraco.

Abstract

We studied the effect of different interface conditions on the optical properties of InP/GaAs self-assembled quantum dots grown by chemical beam epitaxy in the Stranskii-Krastanov mode. InP/GaAs quantum dots is expected to present type II band alignment, and only electrons are confined, whereas the holes are localized in the GaAs layers around the quantum dot, attracted by the electron. However, due to the atomic intermixing effect in the interface the potential profile can be strongly changed, affecting the optical properties of the quantum dots.

We studied samples with the following conditions at the interfaces between the InP layer and GaAs layers: the inclusion, or the lack of, a InGaP layer at one of or both interfaces. InGaP generates a barrier for both types of carriers in a junction with GaAs and InP, and avoid the diffusion of As from the GaAs layers to the InP one.

Using time-resolved photoluminescence, we observed a change of the optical emission decay times associated to the quantum dots as the interface condition is changed. We observed a *short* decay lifetime in samples without InGaP layers and with the inclusion in the top interface only, whereas we observed a *long* decay time when we included InGaP layers in both interfaces.

The short decay lifetime is incompatible with the type II band alignment, where the electron and the hole should be spatially separated. Using these and other previous results, we concluded that the short decay lifetime is due to the atomic intermixing in both interfaces regions, forming alloys that localize the carriers near each other. The long lifetime observed for sample containing InGaP in both interfaces is attributed to the large electron-hole spatial separation. In this case intermixing effects at the interfaces do not form a potential well to localize the carries near each other.

Sumário

Resumo	ix
Abstract.....	xi
Lista de Figuras.....	xv
Lista de Tabelas.....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Conceitos e Teoria	8
2.1 – Pontos quânticos.....	8
2.2 – Perfil de Potencial.....	9
2.3 – Estados quânticos.....	11
2.4 – Transição óptica	13
2.5 – Dinâmica de portadores	17
Capítulo 3 – Experimentos.....	27
3.1 Amostras	27
3.2 Montagem Experimental	31
3.2.1 Fotoluminescência no Modo Contínuo.....	32
3.2.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo	34

SUMÁRIO

Capítulo 4 – Resultados e Discussões	39
4.1 – Análise das medidas de fotoluminescência	40
4.1.1 – Resultados das medidas de PL-CW	40
4.1.2 – Resultado das medidas de PL-RT	45
4.2 – Discussão dos Resultados	62
4.2.1 – Efeito de interface	62
4.2.2 – Presença de duas componentes exponenciais	66
4.2.3 – Decaimento não exponencial.....	68
Capítulo 5 – Conclusão	70
Apêndice A – Condições de Crescimento	73
Apêndice B – Ajuste de curvas aos perfis.....	76
Referências	78

Lista de Figuras

1.1 – Alinhamento de bandas do tipo I e do tipo II.....	4
2.1 – Alinhamento de bandas em interfaces abruptas entre GaAs, InP e InGaP.....	10
2.2 – Deformação do perfil de potencial de vido à presença do elétron no ponto quântico.....	13
2.3 – Esquema de um sistema de QDs com um reservatório de elétrons.....	20
2.4 – Gráficos das soluções para $N_{QD}(t)$ usando duas condições diferentes, para um sistema com um reservatório.....	21
2.5 – Esquema de um sistema de QDs com dois reservatórios de elétrons.....	23
2.6 – Gráficos das soluções para $N_{QD}(t)$ para um sistema com dois reservatórios usando quatro condições diferentes.....	26
3.1 – Esquema de crescimento das amostras.....	28
3.2 – Perfis de potencial para a amostra A para interfaces abruptas ou com mistura de átomos.....	29
3.3 – Perfis de potencial para a amostra A para interfaces abruptas ou com mistura de átomos.....	30

LISTA DE FIGURAS

3.4 – Perfis de potencial para a amostra C para interfaces abruptas ou com mistura de átomos.....	30
3.5 – Esquema da montagem experimental para medição de fotoluminescência no modo contínuo.....	33
3.6 – Esquema da montagem experimental para medição da fotoluminescência resolvida no tempo.....	35
3.7 – Esquema das fontes de laser pulsado.....	38
4.1 – Espectros de PL-CW da amostra A.....	40
4.2 – Espectros de PL-CW da amostra B.....	41
4.3 – Espectros de PL-CW da amostra C.....	42
4.4 – Espectros normalizados das três amostras, para potência de excitação de 110 μ W.....	44
4.5 – Imagem de PL-RT da amostra A.....	46
4.6 – Imagens de PL-RT da amostra B.....	47
4.7 – Imagens de PL-RT da amostra C com laser de diodo.....	47
4.8 – Imagens de PL-RT da amostra C com laser de Ti-safira.....	48
4.9 – Curvas de decaimento de PL para a amostra A para repetição do laser a 10 ns.....	50
4.10 – Curvas de decaimento de PL para a amostra B para repetição do laser a 10ns.....	51

4.11 – Curvas de decaimento de PL para a amostra B para repetição do laser a 200 ns.....	51
4.12 – Curvas de decaimento de PL para a amostra C para repetição do laser a 200 ns.....	52
4.13 – Curvas de decaimento de PL para a amostra C para repetição do laser a 1 μ s.....	52
4.14 – Curvas de decaimento de PL para a amostra C para repetição do laser a 12 ns e potência de excitação a 0,5 mW.....	53
4.15 – Curvas de decaimento de PL para a amostra C para repetição do laser a 12 ns e potência de excitação a 3 mW.....	53
4.16 – Curvas de decaimento de PL para a amostra C para repetição do laser a 12 ns e potência de excitação a 30 mW.....	54
4.17 – Análise das curvas de decaimento de PL da amostra A, junto com espectro (integrado no tempo) de PL normalizado.....	57
4.18 – Análise das curvas de decaimento de PL da amostra B, junto com espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser a 10 ns.....	58
4.19 – Análise das curvas de decaimento de PL da amostra B, junto com espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser a 200 ns.....	58

LISTA DE FIGURAS

4.20 – Análise das curvas de decaimento de PL da amostra C, junto com espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para o laser de diodo.....	60
4.21 – Análise das curvas de decaimento de PL da amostra C, junto com espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para o laser de Ti-safira.....	61
A.1 – Sistema de CBE utilizado para o crescimento das amostras.....	74
B.1 – Ajuste de curvas ao perfil de decaimento da amostra A, para comprimento de onda igual a 893nm e repetição do laser de 10ns.....	77
B.2 – Ajuste de curvas ao perfil de decaimento da amostra B, para comprimento de onda igual a 888nm e repetição do laser de 200ns.....	77

Lista de Tabelas

1.1 – Tempos de decaimento de fotoluminescência encontrados na literatura.....	4
2.1 – Condições para as taxas envolvidas em um sistema com dois reservatórios.....	25
4.1 – Tempos de decaimento (da componente dominante) aproximados, para diferentes condições de interface.....	62
A.1 – Condições de crescimento da amostra A (padrão).....	75
A.2 – Condições de crescimento da amostra B.....	75
A.3 – Condições de crescimento da amostra C.....	75

Capítulo 1 – Introdução

Nas últimas décadas, materiais semicondutores nano-estruturados têm despertado grande interesse, em parte, devido às aplicações tecnológicas destes materiais em diversas áreas, como por exemplo, em optoeletrônica para fabricação de dispositivos [1], biofísica como marcadores [2] e novas tecnologias como dispositivos de spintrônica [3]. Além disso, muitos trabalhos de pesquisa de física fundamental têm sido desenvolvidos com base nesses materiais em áreas tais como fenômenos quânticos e informação quântica [3].

Dentre os materiais nano-estruturados, os pontos quânticos de semicondutores são sistemas de grande interesse. Esses sistemas apresentam estados quânticos discretos de energia, devido ao efeito de confinamento quântico dos portadores de cargas (elétrons e buracos) nas três direções espaciais. Apesar de serem sistemas com um número relativamente grande de átomos ($\sim 10^4$), eles apresentam certas propriedades similares a de átomos ou moléculas individuais, especialmente, relativos às suas propriedades ópticas. O que os tornam interessantes é que esses sistemas permitem a manipulação de número de portadores e de suas energias dos estados discretos

INTRODUÇÃO

variando os parâmetros dos materiais e/ou através de campos externos. Estas características também abrem possibilidades de manipular os estados de *spin* nos pontos quânticos, o que faz com que eles possam também ser utilizados para aplicações em computação quântica e spintrônica, duas áreas de grandes desafios científicos e tecnológicos atuais. O aprofundamento do conhecimento sobre as propriedades básicas desses materiais é, portanto, essencial para o desenvolvimento de pesquisa nessas áreas.

Investigamos, neste trabalho, pontos quânticos auto-organizados. Os pontos quânticos auto-organizados são bastante conhecidos [4] e são interessantes por serem sistemas crescidos epitaxialmente e, portanto, apresentam excelentes qualidades cristalinas e, principalmente, por terem alta eficiência óptica. Por causa disso, eles têm sido essenciais para estudo de física fundamental e aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Alguns exemplos típicos de pontos quânticos autoformados são: InAs/GaAs, Ge/Si, InAs/InP, GaSb/GaAs, InP/InGaP e InP/GaAs [5].

Em termos de propriedades ópticas, o alinhamento das bandas nessas estruturas é um parâmetro essencial que define como os portadores de carga serão distribuídos na estrutura. Esse alinhamento

INTRODUÇÃO

pode ser de dois tipos, como mostrado na figura 1.1. Neste projeto, estudaremos pontos quânticos baseados em materiais com interfaces do *tipo-II*. Nos pontos quânticos tipo-I, ambos os portadores ficam localizados dentro do ponto quântico, material de menor energia do gap, enquanto que no tipo-II somente um deles é localizado nele. Essa diferença na distribuição de carga altera substancialmente, não só as interações coulombianas entre portadores nestes dois tipos de sistemas, como também, os tempos de recombinação dos portadores, que é inversamente proporcional ao *overlap* das funções envelope dos portadores. Assim, pontos quânticos de tipo-I apresentam tempos de recombinação menores que pontos quânticos de tipo-II. A tabela 1.1 mostra alguns tempos de decaimento de fotoluminescência, encontrados na literatura, de alguns materiais, tais como pontos quânticos de InAs/GaAs, que têm as interfaces tipo-I, e pontos quânticos de GaSb/GaAs, que têm a interface tipo-II. Para os pontos quânticos tipo-I, o tempo de decaimento de emissão óptica é da ordem de 1 ns, enquanto que para os de tipo-II, o tempo é de alguns nanosegundos.

INTRODUÇÃO

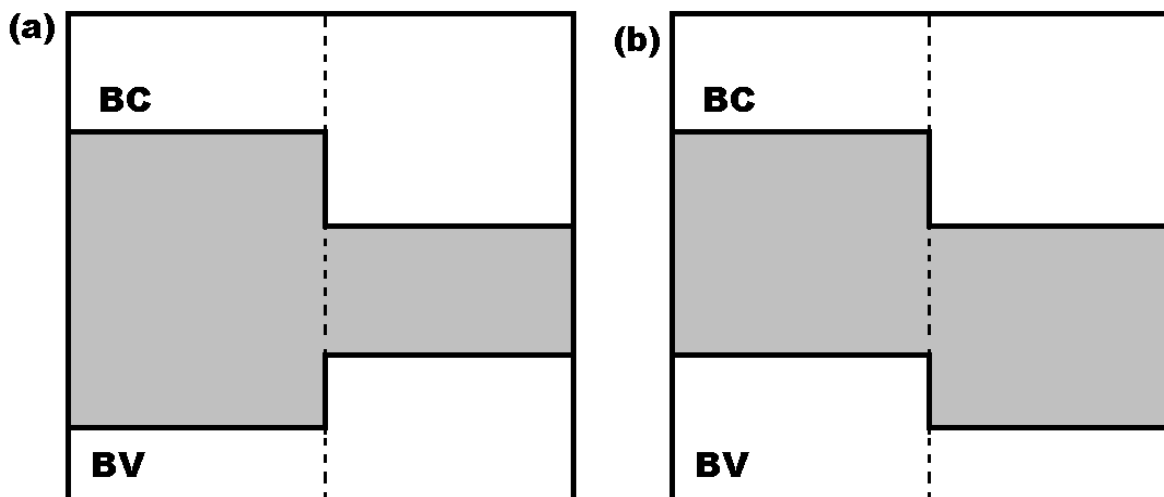


Figura 1.1 – Alinhamento de bandas entre dois materiais semicondutores: (a) tipo I, (b) tipo II. A linha tracejada indica a interface entre dois materiais.

Tabela 1.1 – Tempos de decaimento de fotoluminescência encontrados na literatura.	
Material	Tempo de decaimento (ns)
InAs/GaAs (tipo I) [6]	1
InAs/GaAs cobertos com GaAsSb (tipo II) [7]	7,5
GaSb/GaAs (tipo II) [8,9]	5

Neste trabalho, investigamos as propriedades ópticas de pontos quânticos de InP/GaAs, cujo elétron fica confinado no ponto quântico, enquanto o buraco fica localizado nas camadas de GaAs ao redor do ponto quântico, atraído pelo elétron por interação coulombiana. Enquanto alguns resultados experimentais mostram evidências do comportamento de alinhamento de bandas do tipo II, como o desvio do

INTRODUÇÃO

pico do espectro de fotoluminescência para o azul com o aumento a intensidade de excitação [10], foi observado que o decaimento temporal da emissão óptica é relativamente curto (~ 1 ns ou menores) [10,11,12], similar a um sistema do tipo I. Entretanto, medidas de fotoluminescência em pontos quânticos superficiais, sem a cobertura de camada de GaAs, resultam em tempos de decaimento longo (~ 10 ns) [13,14], indicando uma separação espacial entre elétron e buraco. Esses resultados geraram a suspeita que a interface entre InP e GaAs não é abrupta, ocorrendo mistura de átomos nas interfaces.

Como o tempo de decaimento de fotoluminescência depende da superposição das funções de onda dos portadores, um sistema do tipo II é especialmente sensível às condições de interface entre a matriz e o ponto quântico. A formação de uma liga nas interfaces pode aumentar significativamente a sobreposição das funções de onda dos portadores, reduzindo o tempo de decaimento da emissão óptica. A troca de elementos da família V (As e P), por exemplo, pode criar ligas de InAsP que tenham alinhamento do tipo I quando imersas em GaAs. Acreditamos que essa possa ser uma explicação para o tempo de decaimento curto observado em pontos quânticos de InP/GaAs e por isso, nesse trabalho, estudamos amostras com diferentes condições

INTRODUÇÃO

de interface entre as camadas de InP e de GaAs: a inclusão, ou não, de camadas de InGaP nas interfaces. O InGaP forma uma barreira para ambos os portadores quando envolvido por GaAs e além disso ajuda a diminuir a troca de As e P entre as camadas de GaAs e de InP.

Estudamos amostras crescidas por epitaxia de feixe químico (CBE – *chemical beam epitaxy*) no laboratório de crescimento epitaxial do IFGW/Unicamp em colaboração com a Profa. Dra. Mônica A. Cotta do IFGW. Nesta dissertação apresentamos os resultados referentes a três amostras. Em uma delas foi crescida uma camada de InGaP na interface superior entre InP e GaAs, onde imaginamos que o efeito de troca seja mais significativo, devido ao campo de tensões no ápice do ponto quântico e aos resultados de experimentos com amostras sem coberturas de GaAs. Na segunda foram crescidas camadas de InGaP em ambas as interfaces, superior e inferior, e na terceira, a amostra padrão, não foram incluídas camadas de InGaP. As amostras foram estudadas por meio de medidas de fotoluminescência no modo contínuo e resolvida no tempo.

INTRODUÇÃO

Essa dissertação está dividida da seguinte forma:

Capítulo 2 – Apresentamos os conceitos teóricos relevantes para o entendimento da nossa investigação.

Capítulo 3 – Apresentamos a descrição das amostras e da montagem experimental das técnicas de medida óptica.

Capítulo 4 – Apresentamos os resultados e análises das medidas experimentais de fotoluminescência.

Capítulo 5 – Conclusões e questões não resolvidas

Apêndice A – Apresentamos as condições de crescimento das amostras.

Capítulo 2 – Conceitos e Teoria

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos importantes para a compreensão dos experimentos, bem como para a análise e interpretação dos resultados experimentais.

2.1 – Pontos quânticos

Pontos quânticos (QDs – *quantum dots*) são pequenas ilhas de um material imersas em uma matriz com material diferente. Devido à diferença nas energias do *gap* entre os dois materiais, o potencial resultante pode acabar confinando portadores nas ilhas, ao longo das três dimensões espaciais, se o tamanho da ilha é da ordem ou menor do que o raio de Bohr efetivo.

Nesse trabalho foram utilizados pontos quânticos auto-organizados de InP imerso em GaAs (InP/GaAs), crescidos por epitaxia de feixe químico (*chemical beam epitaxy* - CBE), no modo Stransky-Krastanov. Neste tipo de crescimento, a tensão elástica criada pela diferença de parâmetro de rede entre os dois materiais é essencial. No caso, o parâmetro de rede do InP é maior do que o do

GaAs (a diferença relativa entre os parâmetros de rede é de 3,67% em relação ao parâmetro de rede do InP). Inicialmente cresce uma camada fina bidimensional de InP com o mesmo parâmetro do GaAs, conhecida como camada molhada (WL – *wetting layer*). Quando essa camada atinge a espessura crítica, a rede relaxa, favorecendo a formação de ilhas, que chamamos de pontos quânticos. A camada molhada mantém aproximadamente a espessura crítica. Quando cobrimos com a camada de GaAs, os portadores criados nos pontos quânticos são confinados, como também os portadores criados na camada molhada.

2.2 – Perfil de Potencial

Devido à diferença da energia de *gap* e do parâmetro de rede, bem como a tensão que surge devido ao tipo de crescimento, as bandas de valência e condução serão afetadas. A figura 2.1 ilustra o perfil de potencial de uma interface abrupta entre os materiais usados nas amostras (GaAs, InP e InGaP).

Os pontos quânticos são então classificados em dois tipos, com base no perfil de potencial:

CONCEITOS E TEORIA

- i) tipo I, se o perfil de potencial confina ambos os portadores (elétrons e buracos) no QD, como é o caso de InP/InGaP (fig.2.1b);
- ii) tipo II, se o perfil de potencial só confina um tipo de portador no QD, que é o caso de InP/GaAs (fig 2.1a).

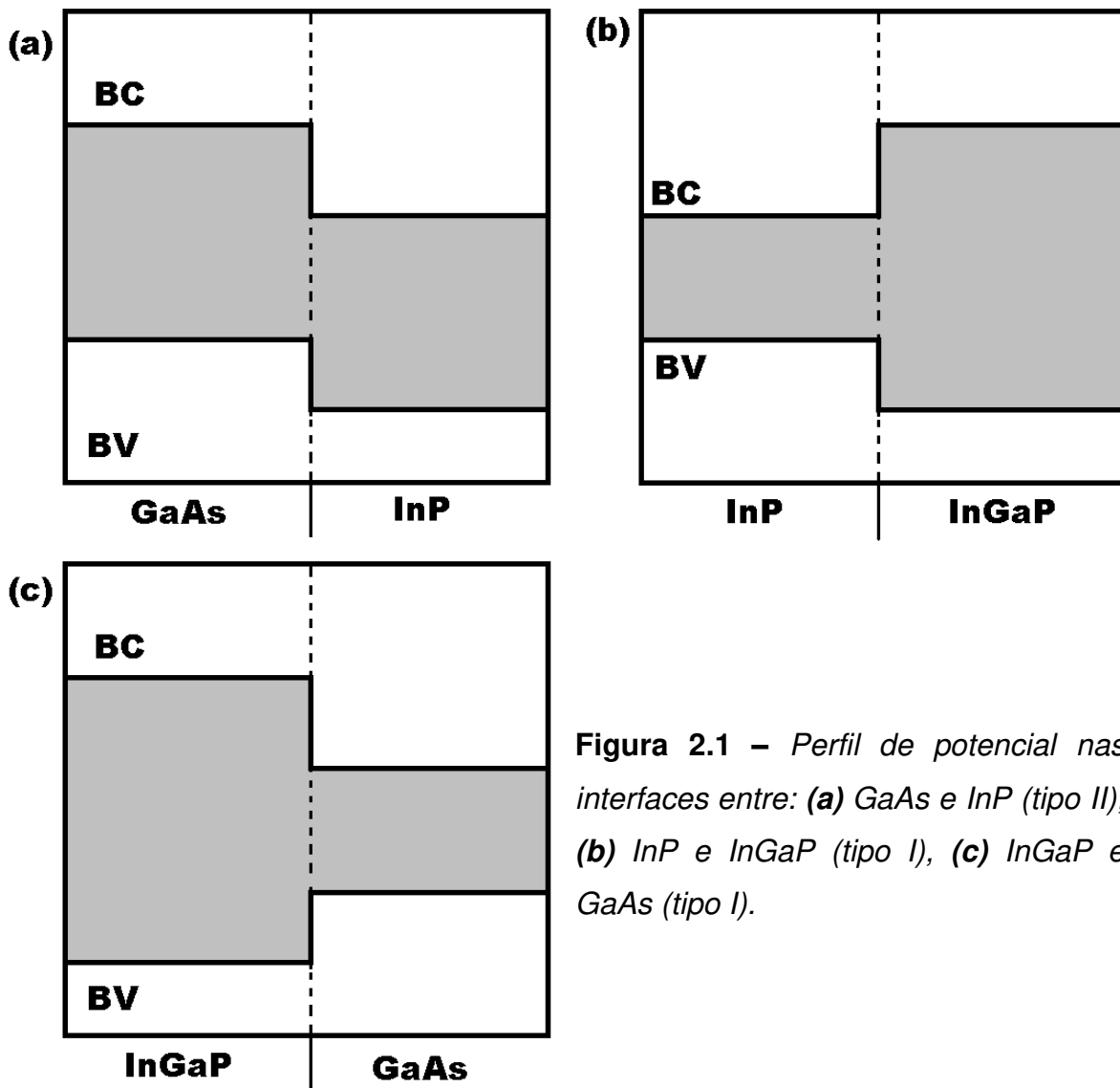


Figura 2.1 – Perfil de potencial nas interfaces entre: (a) GaAs e InP (tipo II), (b) InP e InGaP (tipo I), (c) InGaP e GaAs (tipo I).

CONCEITOS E TEORIA

Na figura 2.1, assumimos uma interface abrupta entre os materiais, o que em geral não é verdade. Durante o crescimento pode haver troca de átomos na região das interfaces, formando ligas que podem modificar os perfis de potencial. Em pontos quânticos de InP/GaAs, este efeito que é causado pela interdifusão de átomos é mais pronunciado para os elementos da família V (P e As). A formação de uma liga contendo As pode criar um poço de potencial, por exemplo, para o buraco. Como veremos mais adiante, este efeito tem um grande impacto sobre a taxa de recombinação radiativa do par elétron-buraco. Para evitar o confinamento do buraco na interface, introduzimos uma camada de InGaP que tem a energia do *gap* maior do que InP e GaAs e perfil de potencial na junção com esses materiais mostrados na figura 2.1 b e c. Voltaremos a discutir sobre o assunto nos próximos capítulos.

2.3 – Estados quânticos

A presença de uma ilha de material distinto, como o ponto quântico, em uma rede cristalina altera os estados quânticos do sistema. Para o cálculo das funções de onda desses estados, utiliza-se a aproximação da função envelope [15], que nos auxilia na

CONCEITOS E TEORIA

interpretação da equação para a taxa de recombinação radiativa (eq 2.8):

$$\psi_n(\mathbf{r}) = u_{n,0}(\mathbf{r})\chi_n(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \frac{1}{m_n(r)} \nabla + V_n(\mathbf{r}) \right) \chi_n(r) = E_n \chi_n(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Onde n é o índice da banda (podendo ser v , para a banda de valência, ou c , para a banda de condução), $m_n(\mathbf{r})$ é a massa efetiva do elétron na banda n , e $V_n(\mathbf{r})$ é o perfil de potencial das bordas das bandas. Na banda de valência, $m_v(\mathbf{r})$ e $V_v(\mathbf{r})$ são negativos levando a energias negativas. Introduzindo o conceito de buraco (estado desocupado da banda de valência), com massa efetiva $m_h(\mathbf{r}) = -m_v(\mathbf{r})$ e potencial $V_h(\mathbf{r}) = -V_v(\mathbf{r})$, obtemos $\chi_h(\mathbf{r}) = \chi_v(\mathbf{r})$, com energia positiva.

A solução dessa equação deve satisfazer certas condições de contorno, que levarão à quantização da energia:

Continuidade de $\chi_n(\vec{r})$

Continuidade de $\frac{1}{m_n(\vec{r})} \nabla \chi_n(\vec{r})$

A segunda condição é diferente da usual, que só assume continuidade da derivada da função de onda, pois devemos conservar o fluxo de probabilidade.

CONCEITOS E TEORIA

Estamos interessados em estudar pontos quânticos de InP/GaAs, que são QDs do tipo II que podem confinar elétrons. Se o ponto quântico estiver ocupado por um elétron, o perfil de potencial será deformado devido à interação coulombiana entre elétron e buraco, como mostrado na figura 2.2, o que gera um estado discreto para o buraco, com função envelope localizada ao redor do ponto quântico.

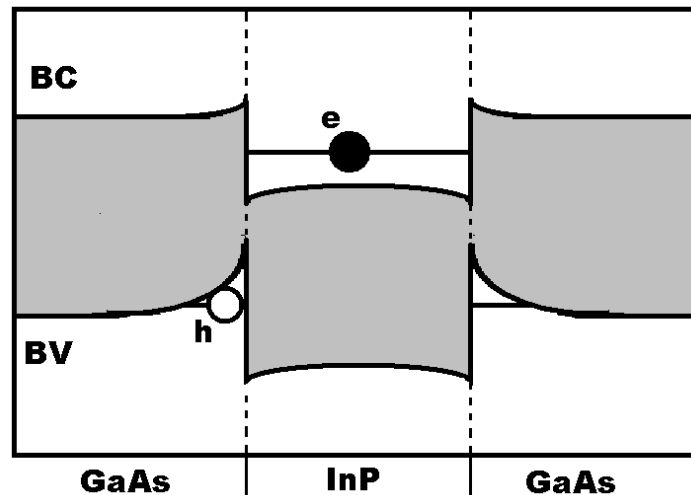


Figura 2.2 – Deformação do perfil de potencial devido à presença do elétron no ponto quântico.

2.4 – Transição óptica¹

Para estudar a transição óptica (recombinação radiativa dos portadores), utilizaremos o calibre de Coulomb, no qual o operador

¹ Seguiremos a linha de [16], mostrando os pontos principais.

CONCEITOS E TEORIA

momentum comuta com operador potencial vetor, em relação ao produto escalar:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \implies \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.3)$$

O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = H_0 + H_i \quad (2.4)$$

Onde H_0 é a soma das hamiltonianas do sistema e do campo eletromagnético isolados entre si e H_i é a hamiltoniana de interação entre eles, dada por [16]:

$$H_i = -\frac{q}{2m_0} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}) = -\frac{q}{m_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} \frac{\epsilon_{\mu}}{2\omega_{\mu}} \mathbf{e}_{\mu} (A_{\mu}(\mathbf{r}) a_{\mu} e^{-i\omega_{\mu} t} + A_{\mu}^*(\mathbf{r}) a_{\mu}^{\dagger} e^{i\omega_{\mu} t}) \quad (2.6)$$

Onde μ indica o modo (vetor de onda e polarização) do fóton, a_{μ} é o operador de aniquilação de fótons no modo μ , ω_{μ} é a frequência

angular, $\epsilon_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mu}}{2\epsilon_0}}$, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $A_{\mu} = \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0)}{\sqrt{\epsilon V}}$,

onde ϵ é a permissividade dielétrica do meio e V o volume do meio.

Iremos utilizar a aproximação de dipolo, pois, para os comprimentos de onda relevantes (800 a 900 nm), $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ não varia muito nas dimensões do ponto quântico (10 nm). Assim, temos que $A_{\mu}(\mathbf{r}) \approx \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0)$, onde \mathbf{r}_0 é a posição do ponto quântico.

CONCEITOS E TEORIA

Para determinar a dependência temporal da transição óptica espontânea, consideramos um sistema simplificado no qual há apenas um ponto quântico na amostra e apenas um elétron, que pode ocupar apenas dois estados eletrônicos que correspondem ao nível mais baixo da banda de condução e ao mais alto da banda de valência. Consideramos que, em $t = 0$, o sistema está no estado com o elétron no nível mais alto e o campo eletromagnético está no estado de vácuo de fótons ($|\Psi(0)\rangle = |c, 0\rangle$). Consideramos também que o sistema só pode realizar transições com a emissão de um único fóton, enquanto o elétron vai da banda do nível de energia mais alto (banda de condução) para o nível de energia mais baixo (banda de valência). Assim, o estado do sistema em um instante qualquer será dado por:

$$|\Psi(t)\rangle = c_e(t)|c, 0\rangle + \sum_{\mu} c_{\mu}(t)|v, 1_{\mu}\rangle \quad (2.7)$$

Onde $|v, 1_{\mu}\rangle$ representa um estado com o elétron no nível de energia mais baixo e um fóton no modo μ , e temos as condições iniciais $c_e(0) = 1$ e $c_{\mu}(0) = 0$.

Estamos interessados em calcular a probabilidade de encontrarmos o sistema em seu estado inicial, que é dada por $|c_e(t)|^2$.

CONCEITOS E TEORIA

Usando a equação de Schrödinger na versão de interação, chegaremos à seguinte equação diferencial para $|c_e(t)|^2$:

$$\frac{d|c_e(t)|^2}{dt} = -\Gamma|c_e(t)|^2 \quad (2.8)$$

Onde Γ é a taxa de decaimento radiativo, dada por [16]:

$$\Gamma = \frac{nq^2\omega_0 E_p}{3hm_0c^3\varepsilon_0} |\langle\chi_h|\chi_e\rangle|^2 \quad (2.9)$$

Onde n é o índice de refração do material, q é a carga do elétron, $\hbar\omega_0$ é a energia de transição, h a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo, ε_0 é a permissividade do vácuo e E_p é a energia de Kane, definida por:

$$E_p = \frac{|\langle u_{v,0}|\mathbf{p}|u_{c,0}\rangle|^2}{2m_0} \quad (2.10)$$

Por fim, resolvendo a equação diferencial (eq. 2.8), chegamos a um decaimento exponencial da probabilidade de encontrar o sistema no estado inicial:

$$|c_e(t)|^2 = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rad}}\right) \quad (2.11)$$

Onde $\tau_{rad} = \Gamma^{-1}$ é o tempo de recombinação radiativa. Observamos que a taxa de transição é proporcional a $|\langle\chi_h|\chi_e\rangle|^2$, o *overlap* das funções envelope do elétron e do buraco. Como em QDs do tipo I

ambos os portadores estão confinados no ponto quântico, este *overlap* será maior do que em QDs do tipo II, de modo que o tempo de recombinação é menor para QDs do tipo I do que em QDs do tipo II. Além disso, para o tipo II, o *overlap* se dá principalmente na região das interfaces, pois o elétron está confinado no ponto quântico, que é uma barreira de potencial para o buraco. Isso torna a taxa de recombinação em pontos quânticos de tipo II sensíveis às condições das interfaces. No nosso caso, temos a questão da mistura de materiais, que pode gerar uma liga que confine o buraco na região das interfaces, reduzindo o tempo de vida do par elétron-buraco.

2.5 – Dinâmica de portadores

Na seção anterior mostramos que a probabilidade de encontrar o QD ocupado decresce exponencialmente com o tempo. Como na amostra existem vários pontos quânticos (e assumindo que o raio de Bohr efetivo do éxciton é razoavelmente menor que a distância entre os QDs), podemos considerar a amostra como um ensemble do sistema simplificado e o número de pontos quânticos ocupados será proporcional à probabilidade $|c_e(t)|^2$. Portanto a população de pontos quânticos (N_{QD}) ocupados decresce exponencialmente com o tempo.

CONCEITOS E TEORIA

Se houver um canal de decaimento (destruição do par elétron-buraco) não radiativo, mantendo aproximação de primeira ordem, obteremos outro termo na equação diferencial para a população de pontos quânticos ocupados, de modo que as taxas de decaimento por cada canal será somada e o decaimento ainda será exponencial. Notamos que cada fóton emitido será proveniente de um decaimento radiativo e, portanto, a derivada do número total de fótons emitidos desde $t = 0$ será dada por:

$$\frac{dN_{foton}}{dt} = \frac{N_{QD}}{\tau_{QD}} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{\tau_{QD}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \quad (2.13)$$

Onde N_{foton} é o número de fótons emitidos pelos QDs da amostra a partir de $t = 0$, τ_{QD} é o tempo de decaimento efetivo, τ_{rad} é o tempo de decaimento devido ao canal radiativo e τ_{nrad} é o tempo de decaimento devido ao canal não radiativo.

Como a intensidade da fotoluminescência é proporcional a esta derivada (eq. 2.12), temos que:

$$I_{PL}(t) \propto \frac{N_{QD}(t)}{\tau} \quad (2.14)$$

Assim, a intensidade da fotoluminescência será proporcional à população de QDs ocupados.

Efeito de um reservatório de portadores

Podemos agora aprimorar o modelo considerando que inicialmente os elétrons ocupam um reservatório e são transferidos para os pontos quânticos a partir dele. Isso se deve ao fato que os níveis de energia em *bulk* e na WL são contínuos e, portanto, os elétrons excitados pelo laser tendem a relaxar por meio de interação com fônons muito rapidamente, ocupando assim os níveis mais baixos da WL. Porém os níveis de energia dos pontos quânticos são discretos, e os elétrons não relaxam tão rapidamente da WL para os níveis de QDs (efeito de “gargalo” de fônons), porém mais rápidos do que a recombinação elétron-buraco nos QDs. Podemos considerar então o esquema da figura 2.3, no qual os elétrons da WL podem ser transferidos para os QDs com tempo de transferência τ_T ou escapam da WL com tempo de escape τ_E . A população de pontos quânticos excitados decai com taxa τ_{QD}^{-1} e aumenta com taxa τ_T^{-1} . Isso leva ao seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{dN_R}{dt} = -\frac{N_R}{\tau_R} \quad (2.15 a)$$

CONCEITOS E TEORIA

$$\frac{dN_{QD}}{dt} = \frac{N_R}{\tau_T} - \frac{N_{QD}}{\tau_{QD}} \quad (2.15 b)$$

Onde N_R é o número de elétrons no reservatório e:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_E} \quad (2.16)$$

Se usarmos as condições iniciais $N_R(0) = N_0$, bem menor que o número total de pontos quânticos, e $N_{QD}(0) = 0$ e supondo $\tau_R \neq \tau_{QD}$, a solução deste sistema para N_{QD} é dada por:

$$N_{QD}(t) = \frac{N_0 T}{\tau_T} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \quad (2.17)$$

Onde temos:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_{QD}} \quad (2.18)$$

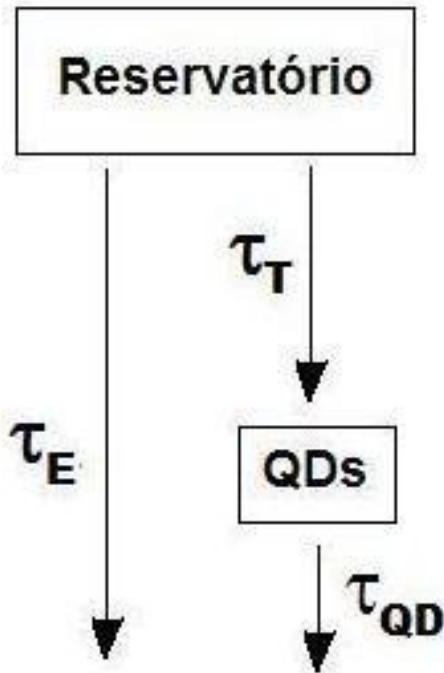


Figura 2.3 – Esquema de um sistema de QDs com um reservatório de elétrons. As setas representam os canais de transferência. τ_T é o tempo de transferência de um elétron do reservatório para um QD, considerando todos os canais possíveis. τ_E^{-1} é a taxa de escape dos elétrons do reservatório que não são transferidos para os QDs. τ_{QD} é o tempo de vida dos éxcitons nos QDs, considerando todos os canais de decaimento. Observe que τ_T pode depender da ocupação dos QDs, pois, como os elétrons são férmions, há um limite para a transferência.

CONCEITOS E TEORIA

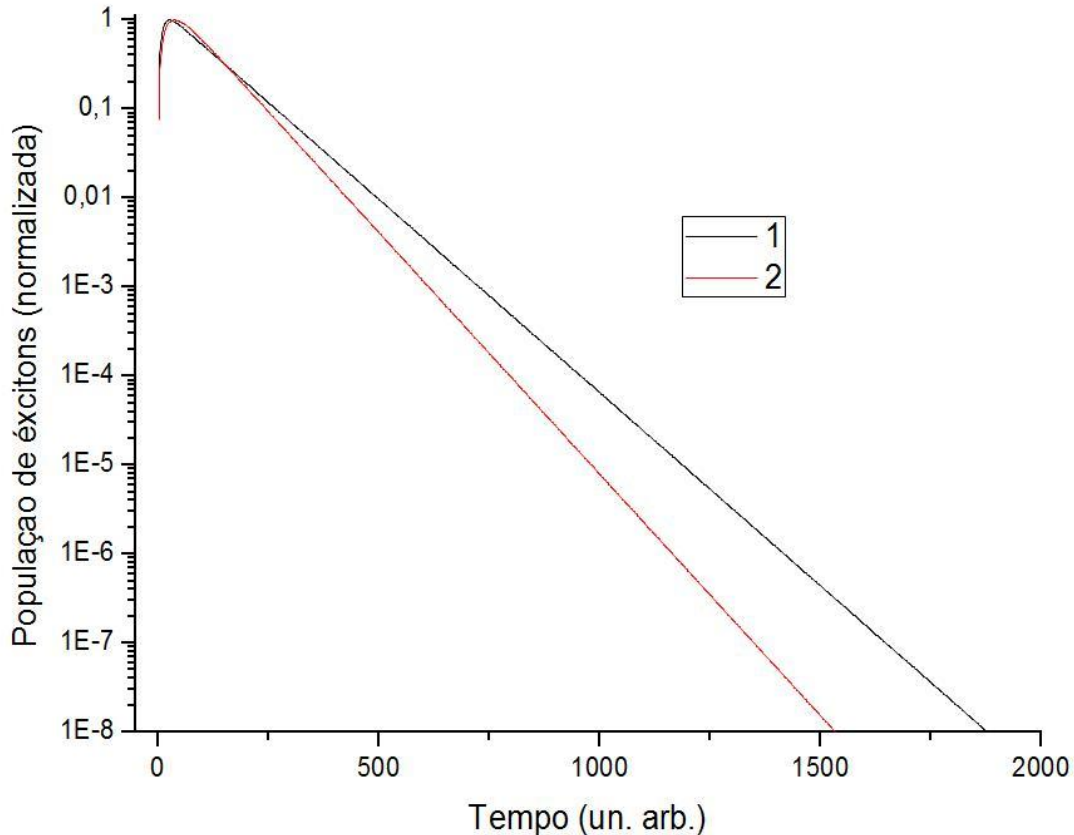


Figura 2.4 – Gráficos das soluções para $N_{QD}(t)$ usando duas condições diferentes, para um sistema com um reservatório. Após o pico o gráfico se aproxima de um decaimento exponencial: $N_{QD}(t) \approx A \exp(-t/\tau_M)$, onde $\tau_M = \max\{\tau_{QD}, \tau_R\}$. (1) $\tau_R = 10$ e $\tau_{QD} = 100$, (2) $\tau_R = 10$ e $\tau_{QD} = 20$.

A figura 2.4 mostra o gráfico (em escala logarítmica) da evolução temporal de N_{QD} para dois sistemas: o primeiro com $\tau_R = 10$ e $\tau_{QD} = 100$; o segundo com $\tau_R = 80$ e $\tau_{QD} = 20$. Devido à escala logarítmica, as retas que representam o aumento e o decaimento do número de pontos quânticos ocupados indicam as funções

CONCEITOS E TEORIA

exponenciais na equação 2.17. Como o sinal de T determina qual componente exponencial representa o aumento e qual representa o decaimento, este sempre será dado pela componente de maior tempo, como indicado pelo gráfico.

Efeito de dois reservatórios de portadores

Podemos também considerar que há dois reservatórios, como mostrado na figura 2.5. Neste caso, os elétrons do reservatório R1 podem ser transferidos para os pontos quânticos com tempo de transferência τ_1 ou para o reservatório R2 com tempo de transferência $\tau_{1,2}$ ou escapam com tempo de escape τ_{E1} . Os elétrons do reservatório R2 podem ser transferidos para os pontos quânticos com tempo de transferência τ_2 ou podem escapar com tempo de escape τ_{E2} . A população de pontos quânticos excitados irá aumentar com taxa $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$ e decai com taxa τ_{QD}^{-1} . Temos então o sistema de equações diferenciais seguinte:

$$\frac{dN_{R1}}{dt} = -\frac{N_{R1}}{\tau_{R1}} \quad (2.19 a)$$

$$\frac{dN_{R2}}{dt} = \frac{N_{R1}}{\tau_{1,2}} - \frac{N_{R2}}{\tau_{R2}} \quad (2.19 b)$$

CONCEITOS E TEORIA

$$\frac{dN_{QD}}{dt} = \frac{N_{R1}}{\tau_1} + \frac{N_{R2}}{\tau_2} - \frac{N_{QD}}{\tau_{QD}} \quad (2.19 c)$$

Onde temos:

$$\frac{1}{\tau_{R1}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{E1}} + \frac{1}{\tau_{1,2}} \quad (2.20 a)$$

$$\frac{1}{\tau_{R2}} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{E2}} \quad (2.20 b)$$

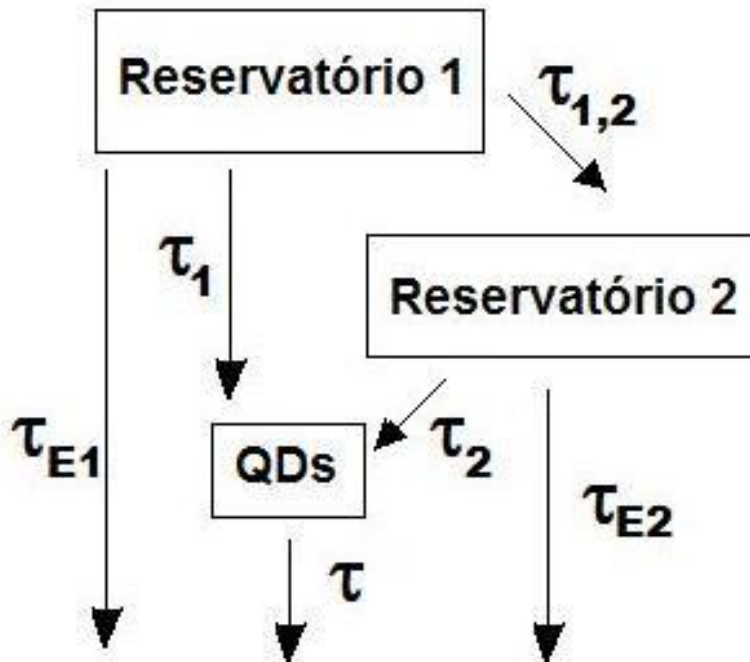


Figura 2.5 – Esquema de um sistema de QDs com dois reservatórios de elétrons. τ_i é o tempo de transferência de um elétron do reservatório i para um QD. $\tau_{1,2}$ é a taxa de transferência de um elétron do reservatório $R1$ para o reservatório $R2$. τ_{Ei}^{-1} é a taxa de escape dos elétrons do reservatório i que não são transferidos para os QDs nem para outros reservatórios. τ_{QD} é o tempo de vida dos éxcitons nos QDs. A mesma observação feita na figura 2.3 vale aqui.

CONCEITOS E TEORIA

Usando as condições iniciais $N_{R1}(0) = N_0$, bem menor que o número total de pontos quânticos, e $N_{R2}(0) = N_{QD} = 0$ e supondo que os tempos τ_{R1} , τ_{R2} e τ_{QD} são todos diferentes, obtemos a seguinte solução para N_{QD} :

$$N_{QD} = N_0 \left[\left(\frac{T_1}{\tau_1} - \frac{(T_1 - T_2)T}{\tau_{1,2}\tau_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}}\right) - \frac{T_2 T}{\tau_{1,2}\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R2}}\right) + T_1 \left(\frac{T}{\tau_2\tau_{1,2}} - \frac{1}{\tau_1} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R1}}\right) \right] \quad (2.21)$$

Onde introduzimos as constantes T , T_1 e T_2 dadas por:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\tau_{R1}} - \frac{1}{\tau_{R2}} \quad (2.22 a)$$

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{\tau_{Ri}} - \frac{1}{\tau_{QD}} \quad (2.22 b)$$

Na figura 2.6, apresentamos o comportamento temporal da população de pontos quânticos ocupados, $N_{QD}(t)$, para quatro condições distintas para as taxas envolvidas, todas com $\tau_{E2} = 10\tau_{R2} = 9\tau_2$, $\tau_{E1} = \infty$, e $\tau_1 = \tau_{1,2} = 2\tau_{R1}$, apresentadas na tabela (2.1) abaixo.

CONCEITOS E TEORIA

Tabela 2.1 - Condições para as taxas envolvidas em um sistema com dois reservatórios. Todas elas têm $\tau_{E1} = \infty$, $\tau_1 = \tau_{1,2} = 2\tau_{R1}$ e $\tau_{E2} = 10\tau_{R2} = 9\tau_2$.

Condição	τ_{R1}	τ_{R2}	τ_{QD}	Relação entre os tempos
1	10	1000	100	$\tau_{R1} < \tau_{QD} < \tau_{R2}$
2	10	100	1000	$\tau_{R1} < \tau_{R2} < \tau_{QD}$
3	1000	10	100	$\tau_{R2} < \tau_{QD} < \tau_{R1}$
4	100	10	1000	$\tau_{R2} < \tau_{R1} < \tau_{QD}$

Nas condições (2), (3) e (4), os gráficos se aproximam de um decaimento exponencial simples após o máximo das curvas. Na condição (1), temos um decaimento não exponencial, se aproximando de um decaimento bi-exponencial após o máximo da curva. Como iremos ver mais adiante, este é o gráfico típico obtido experimentalmente.

CONCEITOS E TEORIA

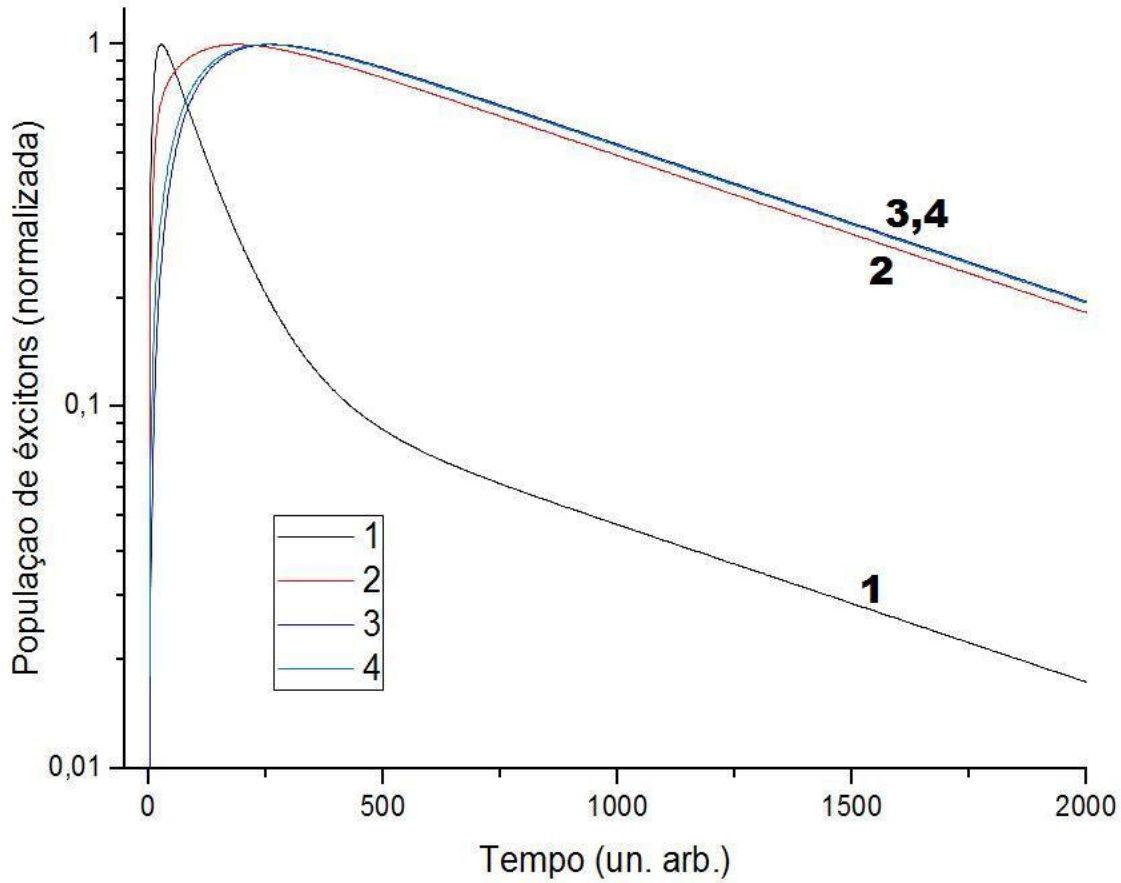


Figura 2.6 – Gráficos das soluções para $N_{QD}(t)$, para um sistema com dois reservatórios, usando quatro condições diferentes, todas elas com $\tau_{E1} = \infty$, $\tau_1 = \tau_{1,2} = 2\tau_{R1}$ e $\tau_{E2} = 10\tau_{R2} = 9\tau_2$.

Em **(1)** $\tau_{R1} = 10$, $\tau_{R2} = 1000$ e $\tau_{QD} = 100$, após o pico o gráfico se aproxima de um decaimento bi-exponencial: $N_{QD}(t) \approx A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R2}}\right)$.

Em **(2)** $\tau_{R1} = 10$, $\tau_{R2} = 100$ e $\tau_{QD} = 1000$; **(3)** $\tau_{R1} = 1000$, $\tau_{R2} = 10$, $\tau_{QD} = 100$; e **(4)** $\tau_{R1} = 100$, $\tau_{R2} = 10$ e $\tau_{QD} = 1000$, após o pico o gráfico se aproxima de um decaimento exponencial: $N_{QD}(t) \approx A \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)$, onde $\tau_M = \max\{\tau_{QD}, \tau_{R1}\}$.

Capítulo 3 – Experimentos

Neste capítulo, serão apresentadas as descrições das amostras e da montagem experimental das técnicas de medidas ópticas.

3.1 Amostras

Foram estudadas três amostras de QDs de InP/GaAs, todas crescidas por meio de epitaxia de feixe químico (chemical beam epitaxy - CBE) no modo Stranskii-Krastanov. Todas elas foram crescidas sobre o substrato de GaAs (001) e contém uma camada de pontos quânticos de InP crescida entre duas camadas espessas de GaAs. As três amostras foram crescidas com diferentes condições de crescimento nas interfaces entre InP e GaAs. Em duas delas foram incluídas camadas fina de InGaP (com composição de Ga ~ 50%, rede casada com GaAs, e a espessura nominal de ~2-3 nm). As estruturas das três amostras estão esquematizadas na figura 3.1. A amostra A é a amostra padrão, na qual não foi depositada camada alguma de InGaP. Na amostra B, foi depositada uma camada de InGaP somente na segunda interface superior. Na amostra C, foram depositadas

EXPERIMENTOS

camadas de InGaP nas duas interfaces. A diferença entre os parâmetros de rede de InP e o substrato de GaAs (3,67% em relação ao parâmetro de rede do InP) leva à formação de pontos quânticos. Inicialmente cresce uma camada molhada (WL – wetting layer) fina de InP tensionada, com o parâmetro de rede casado com o substrato de GaAs, e quando atinge a espessura crítica a rede relaxa favorecendo a formação de ilhas que chamamos de pontos quânticos, cujo método de crescimento é conhecido como o modo Stranskii-Krastanov. As condições de crescimento são descritas em mais detalhes no Apêndice A.

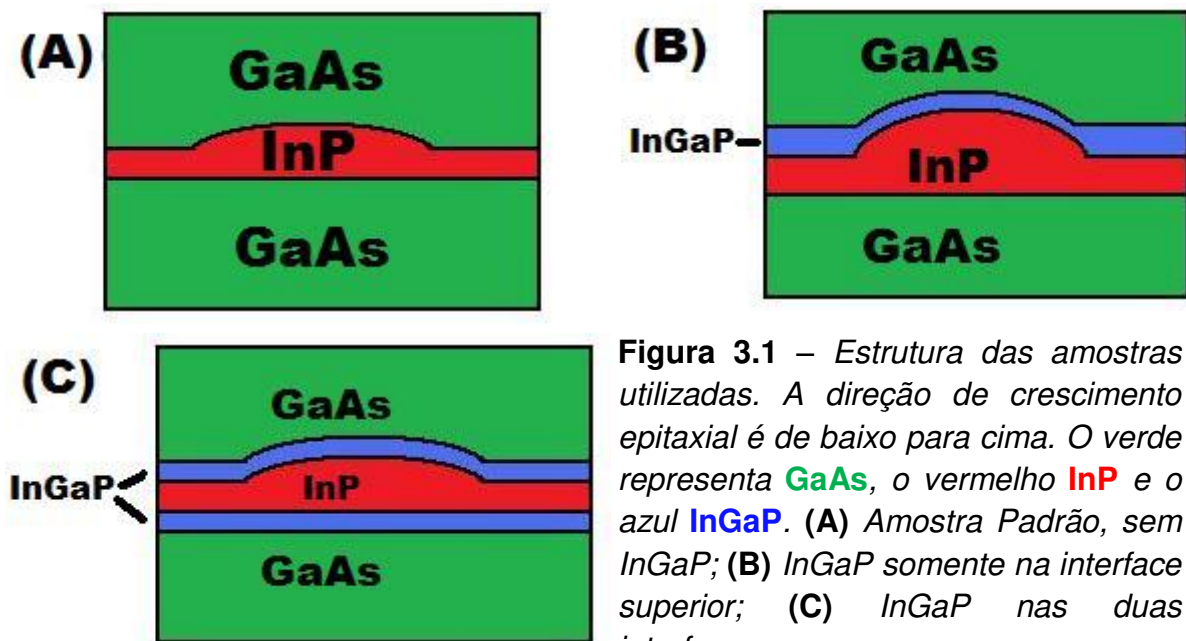


Figura 3.1 – Estrutura das amostras utilizadas. A direção de crescimento epitaxial é de baixo para cima. O verde representa GaAs, o vermelho InP e o azul InGaP. (A) Amostra Padrão, sem InGaP; (B) InGaP somente na interface superior; (C) InGaP nas duas interfaces.

EXPERIMENTOS

Se as interfaces entre os materiais fossem abruptas, esperaríamos obter QDs do tipo II na amostra A, com perfil de potencial como o mostrado na figura 3.2(a). Contudo, devido aos resultados obtidos nesse trabalho (discutidos no capítulo 4) e em QDs de InP/GaAs em trabalhos anteriores [10,11,13], acreditamos que ocorre mistura de átomos na região das interfaces, levando a um perfil de potencial como o esquematizado na figura 3.2(b). Esse perfil é apenas ilustrativo, onde é possível a formação de ligas com energias do *gap* menores para ligas contendo As.

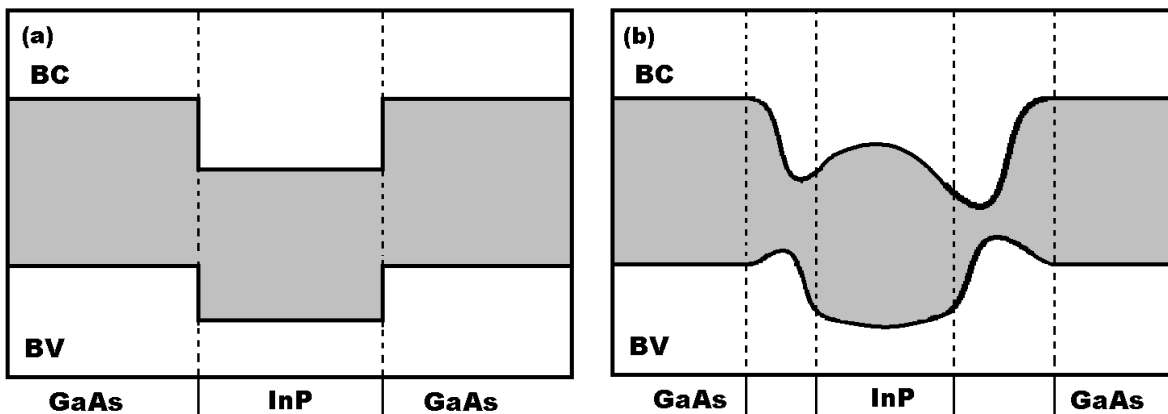


Figura 3.2 – Perfil de potencial para QDs da **amostra A**: (a) esperado se as interfaces fossem abruptas, (b) possível perfil de potencial levando em conta a mistura de átomos nas interfaces.

Na amostra B foi inserida uma camada de InGaP na interface superior, onde acreditamos que a mistura de átomos seja mais pronunciada, de modo a tentar diminuir esse efeito. O perfil de

EXPERIMENTOS

potencial para essa amostra no caso de interfaces abruptas é esquematizado na figura 3.3(a). Devido aos resultados discutidos no capítulos seguinte, acreditamos que também deve haver mistura de átomos na interface inferior, levando a um perfil de potencial como mostrado na figura 3.3(b).

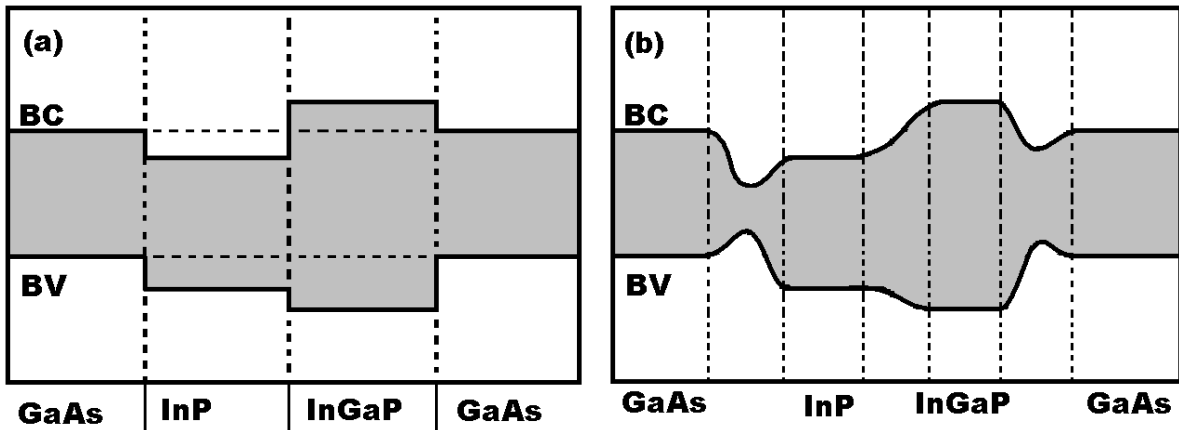


Figura 3.3 – Perfil de potencial para QDs da **amostra B**: (a) esperado se as interfaces fossem abruptas, (b) possível perfil de potencial levando em conta a mistura de átomos nas interfaces.

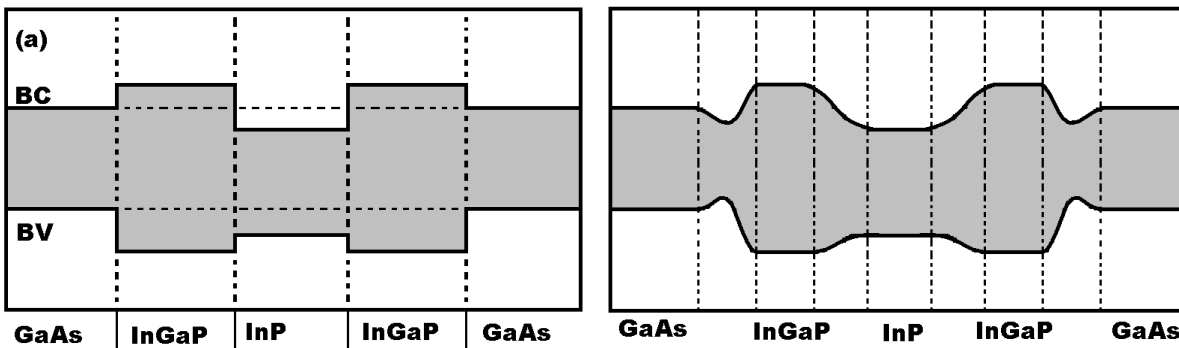


Figura 3.4 – Perfil de potencial para QDs da **amostra C**: (a) esperado se as interfaces fossem abruptas, (b) possível perfil de potencial levando em conta a mistura de átomos nas interfaces.

EXPERIMENTOS

A figura 3.4 mostra os perfis de potencial para os QDs da amostra C, onde foram incluídas camadas de InGaP em ambas as interfaces, para os casos de interface abrupta ou com mistura de átomos. Se o perfil de potencial for como o representado na figura 3.4(b), com o poço para o elétron na região de InP mais profundo que os poços na interfaces entre InGaP e GaA, teremos pontos quânticos do tipo II, com os portadores de carga separados espacialmente.

3.2 Montagem Experimental

Foram realizadas medidas de fotoluminescência no modo contínuo (CW – *continuous wave*) e resolvida no tempo (RT). Ambas as medidas são realizadas fazendo incidir um feixe de laser nas amostras. O feixe é parcialmente absorvido, levando elétrons para estados de energia mais elevada. Esses elétrons, bem como os buracos correspondentes aos estados que eles desocuparam, são chamados de portadores fotocriados. Os portadores fotocriados interagem entre si e com fônons, podendo emitir luz. Essa emissão é, finalmente, captada por um sensor e registrada em um computador. Abaixo estão esquematizadas as montagens experimentais usadas

EXPERIMENTOS

nessas medições e uma explicação geral do tipo de resultado que se obtém com cada experimento.

3.2.1 Fotoluminescência no Modo Contínuo

A figura 3.5 ilustra a montagem experimental para medidas de fotoluminescência no modo contínuo (PL-CW). A amostra é colocada em um criostato de He líquido para operar em baixas temperaturas (2 – 300K), e sobre ela fazemos incidir um feixe de laser de estado sólido, linha 532 nm. A emissão da amostra passa por um monocromador simples de 0,5 m para separar os comprimentos de onda e é capturada por uma fotomultiplicadora tipo S1. O sinal da multiplicadora é lido por um amperímetro (eletrômetro digital), que passa os dados para um microcomputador. O monocromador é também controlado por esse microcomputador.

Devido à natureza contínua do laser, fazemos a suposição que, após um período de exposição contínua, o sistema entra em um estágio de equilíbrio dinâmico, onde a população dos vários estados não varia com o tempo. O tempo necessário para atingir o equilíbrio neste caso é de alguns pico-segundos, que é o tempo esperado para as interações dos portadores fotocriados entre si e com os fônons.

EXPERIMENTOS

Assim, o espectro de fotoluminescência estará correlacionado com a densidade de portadores que ocupam cada nível de energia e o seu tempo de vida. No caso de pontos quânticos, o espectro de fotoluminescência tem uma correlação com a densidade de pontos quânticos ocupados e o tempo de recombinação radiativa e não-radiativa.

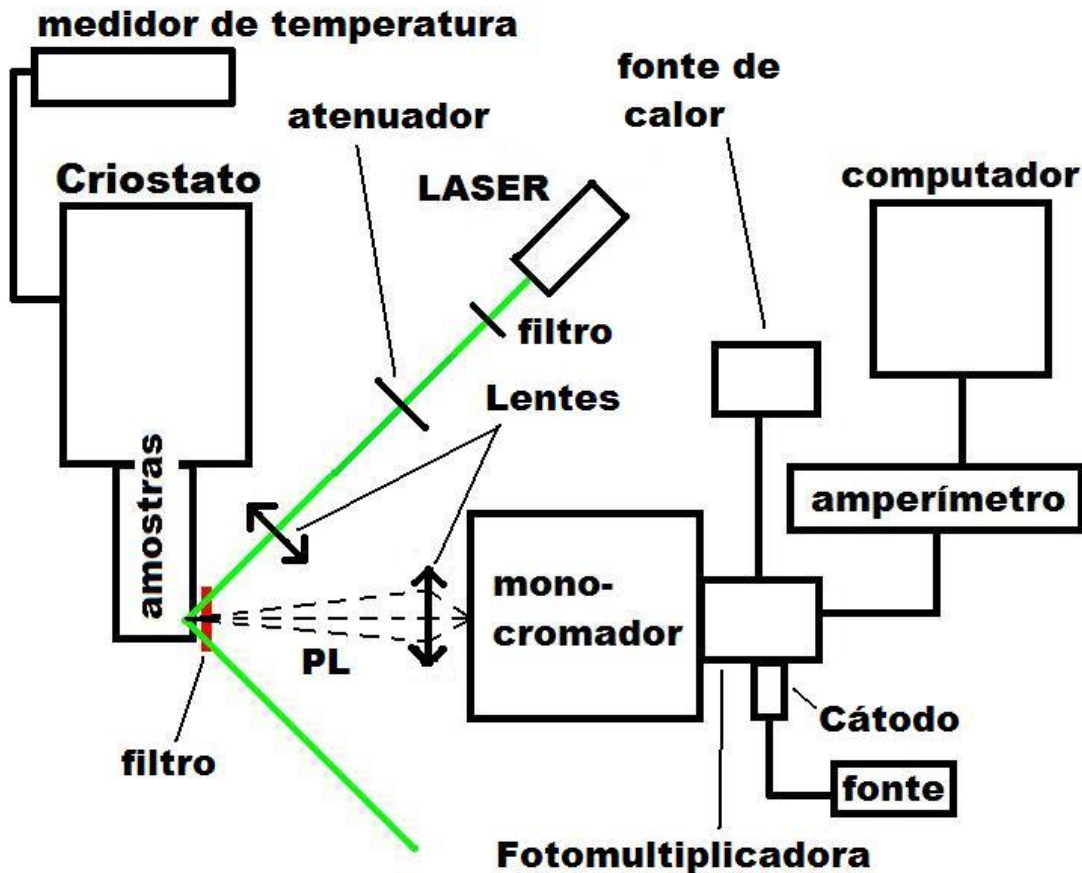


Figura 3.5 – Esquema da montagem experimental para medição dos espectros de PL-CW

EXPERIMENTOS

3.2.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A figura 3.6a ilustra a montagem experimental para medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT). A amostra é colocada em um criostato, e sobre ela fazemos incidir um feixe de laser pulsado. A emissão da amostra passa por um monocromador de 25 cm para separar os comprimentos de onda e é capturada por uma *streak camera*. A *streak camera* é um equipamento que consegue captar a intensidade de um sinal em função do tempo e do comprimento de onda, seu funcionamento está esquematizado na figura 3.6b. Simplificadamente, após a separação do sinal em relação ao comprimento de onda no monocromador, os pulsos incidem em um fotocatodo, que converte o feixe em um número de elétrons proporcional à intensidade da radiação incidente. Esses elétrons são acelerados por um par de eletrodos, com uma alta tensão aplicada entre eles, até colidir em uma tela de fósforo. A tensão entre os eletrodos decai linearmente com o tempo, sincronizada com o feixe através de um *trigger*, e os elétrons são defletidos em diferentes ângulos dependendo do momento em que chegam aos eletrodos. A imagem fosforescente é detectada por uma câmera CCD. A direção vertical corresponde ao tempo e a horizontal ao comprimento de onda.

EXPERIMENTOS

A *streak camera* passa os dados para um computador. O pulso do laser é repetido várias vezes de modo a acumular os sinais de luminescência e melhorar a razão sinal/ruído.

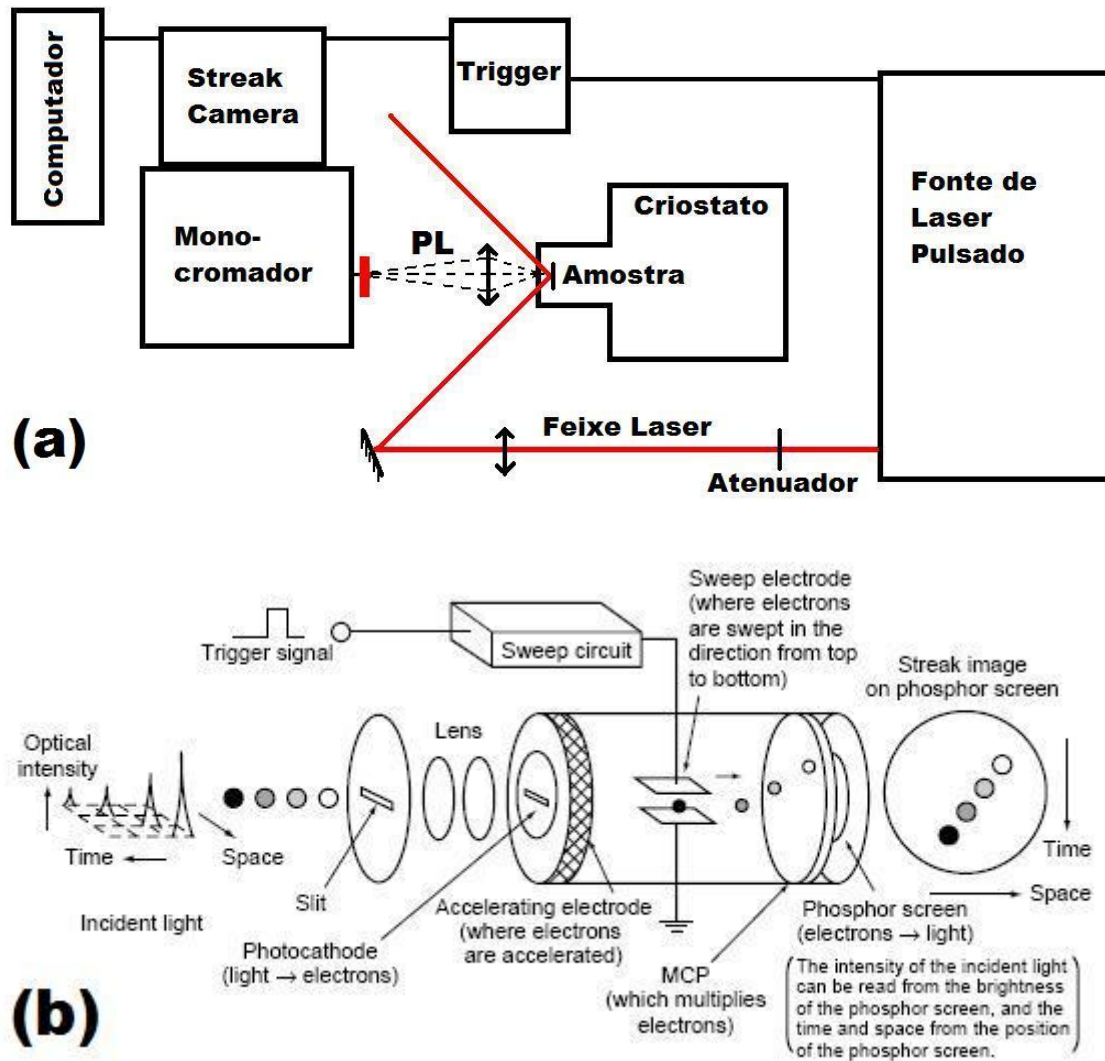


Figura 3.6 – (a) Esquema da montagem experimental para medição da *fotoluminescência resolvida no tempo*. (b) Ilustração do funcionamento da streak-camera.

EXPERIMENTOS

Foram utilizados duas fontes de luz pulsada, mostradas na figura 3.7. Uma das fontes é um laser de Ti-Safira (repetição de 80 MHz), que era bombeado por um laser de Ar de alta potência (10 W). O feixe pulsado passa por um espelho semi-refletor, para que pulso fosse analisado por meio de um autocorrelador (interferômetro de Michelson e um cristal não linear) acoplado com um osciloscópio. O resto do feixe segue para a amostra. A cada pulso, o equipamento do laser de Ti-Safira emitia um sinal para o *trigger*. A outra fonte de luz é um laser de diodo, linha 635 nm, cuja frequência de repetição dos pulsos podia ser alterada (0-100MHz). Também a cada pulso, a fonte de alimentação do laser emitia um sinal para o *trigger*.

Nesse experimento, como o feixe laser é pulsado, observa-se o decaimento radiativo dos estados excitados, que tem tempo de evoluir entre um pulso e outro do laser. Nesse caso também assumimos que os portadores fotocriados decaem rapidamente (alguns picossegundos) para o estado de menor energia em suas respectivas bandas, elétrons no fundo da banda de condução e buracos na banda de valência em sistemas bi- e tri-dimensionais. Em nossas amostras de pontos quânticos, pelos comprimentos de onda dos lasers utilizados, os portadores são fotocriados na grande maioria na camada

EXPERIMENTOS

de GaAs e depois relaxam para a camada molhada de InP e finalmente decaem para os pontos quânticos. Assumimos que todo esse processo ocorre em uma escala de tempo da ordem de alguns pico-segundos, que é menor que a resolução temporal de nosso sistema, ~30 ps. Através do transiente de emissão óptica, podemos medir o tempo de decaimento (efetivo) de fotoluminescência.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as análises das medidas experimentais de fotoluminescência nos modos contínuo e resolvido no tempo. Os resultados deixam evidentes a influência da camada fina de InGaP, introduzida nas interfaces entre InP e GaAs, sobre as propriedades ópticas de pontos quânticos de InP/GaAs. Observamos que a introdução dessa camada nas interfaces aumenta o tempo de vida dos portadores em comparação com a amostra sem essa camada, o que indica uma separação espacial relativamente grande entre elétrons e buracos nas amostras com a camada de InGaP nas interfaces. Esses resultados levam à conclusão de que os tempos de vida dos portadores em pontos quânticos auto-organizados de InP/GaAs são bastante sensíveis às condições das interfaces. Uma possível causa de obtermos diferentes tempos de decaimento nessas amostras é a mistura de átomos nas interfaces formando ligas que dependem das condições das interfaces e que devem variar a superposição das funções de onda do elétron e do buraco.

4.1 – Análise das medidas de fotoluminescência

4.1.1 – Resultados das medidas de PL-CW

Nas figuras 4.1 – 4.3 são apresentados os espectros de fotoluminescência no modo contínuo a 4 K das amostras A e B e a 24 K da amostra C para diferentes potências de excitação.

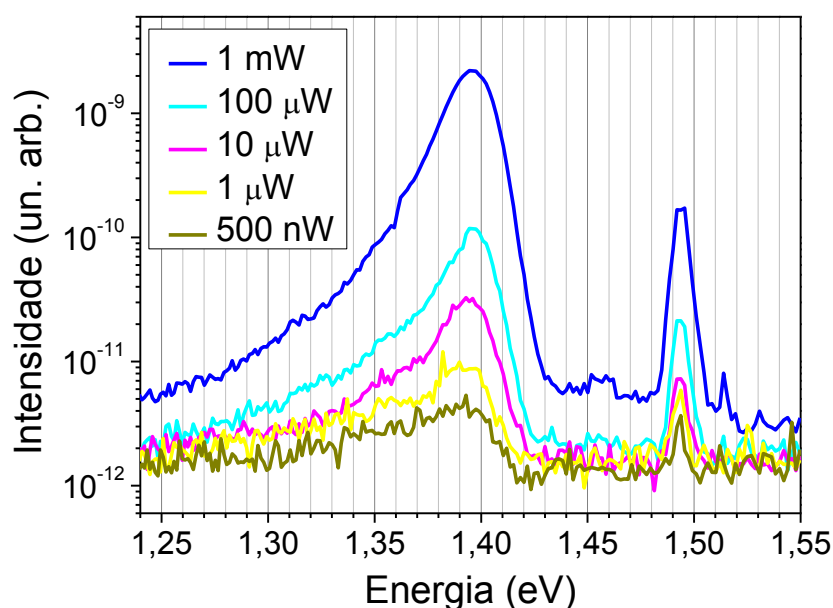


Figura 4.1 – Espectros de PL-CW da amostra A, **sem** a introdução da camada de InGaP.

Os espectros de PL da amostra A, mostrados na figura 4.1, contém uma banda larga de emissão centrada em torno de 1,40 eV e outra estreita em 1,495 eV. A banda estreita é atribuída à recombinação doador-aceitador (D-A) proveniente das camadas de GaAs [10,13]. É uma emissão bastante conhecida e observada nas

RESULTADOS E DISCUSSÕES

nossas amostras crescidas por CBE, atribuída à impureza de carbono, proveniente dos precursores químicos. A outra banda, mais larga, é atribuída à recombinação nos pontos quânticos de InP. O aumento da potência de excitação não altera significativamente o espectro, a posição do pico é praticamente mantida, comportamento similar ao de uma amostra de pontos quânticos de tipo I e distinto do que tem sido observado em pontos quânticos de tipo II, onde se observa um desvio do pico de emissão para energias mais altas [10,13].

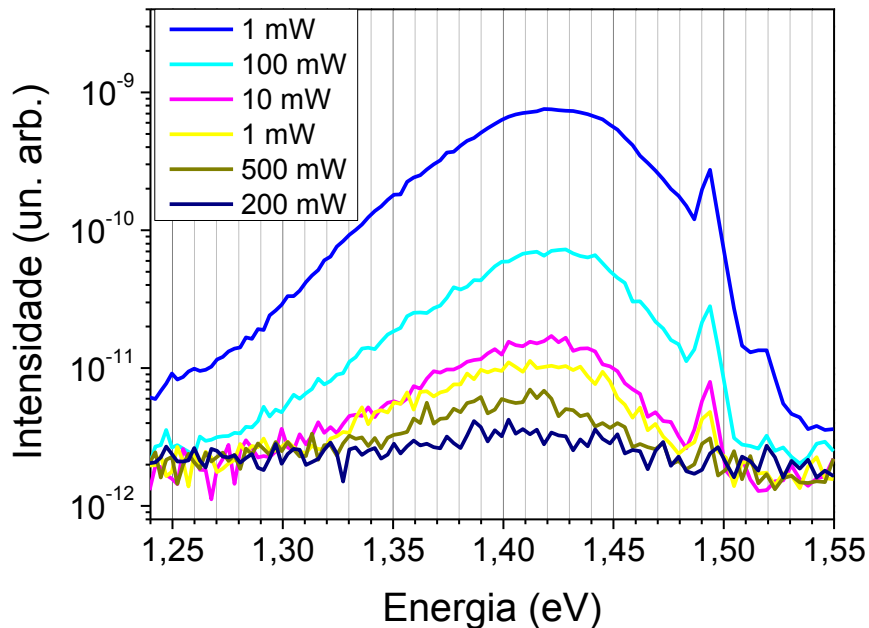


Figura 4.2 – Espectros de PL-CW da amostra B, onde foi introduzida a camada de InGaP na interface superior.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de PL da amostra B, mostradas na figura 4.2, apresentam também duas bandas de emissão: uma larga, centrada em torno de 1,42 eV e atribuída à recombinação dos portadores nos pontos quânticos, e a outra, estreita, centrada em 1,495 eV, tem a mesma origem de emissão mencionada na amostra A, que é atribuída à recombinação doador-aceitador do GaAs. Novamente, o espectro não se altera significativamente com o aumento da potência de excitação, com pouca alteração na posição do pico, deslocando levemente para energias mais altas.

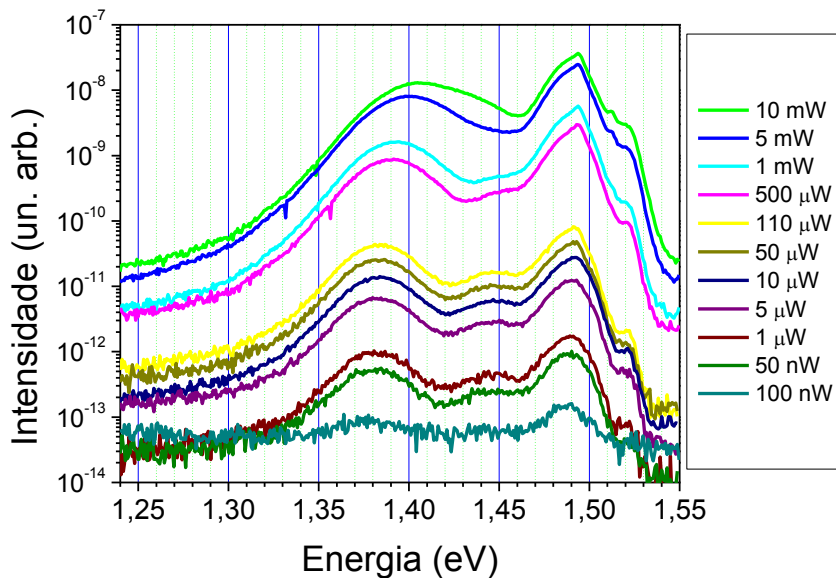


Figura 4.3 – Espectros de PL-CW da amostra C, onde foram introduzidas camadas de InGaP nas duas interfaces. Note que a banda de emissão associada a pontos quânticos para potências acima de 110 μ W desloca para altas energias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de PL da amostra C, que estão mostrados na figura 4.3, apresentam três bandas, uma centrada ao redor de 1,38 eV, outra ao redor de 1,45 eV e a terceira ao redor de 1,49 eV. A banda larga centrada em 1,38 eV é atribuída à recombinação de portadores em pontos quânticos, enquanto que a banda centrada em 1,45 eV tem origem desconhecida, poderia ser de um segundo conjunto de tamanhos de pontos quânticos, isto é devido a uma distribuição bimodal nos tamanhos de pontos quânticos. A banda centrada em 1,49 eV nessa amostra é bem mais larga do que aquelas observadas nas amostras A e B e é atribuída à superposição da recombinação doador-aceitador do GaAs e à recombinação no poço quântico da camada molhada (WL – wetting layer). Essa banda de emissão é bem mais larga do que a emissão D-A normalmente observada em camadas de GaAs (como, por exemplo, as bandas D-A observadas nas figuras 4.1 e 4.2) e por isso acreditamos haver uma superposição com outras emissões, que, nesse caso, atribuímos à emissão da WL.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

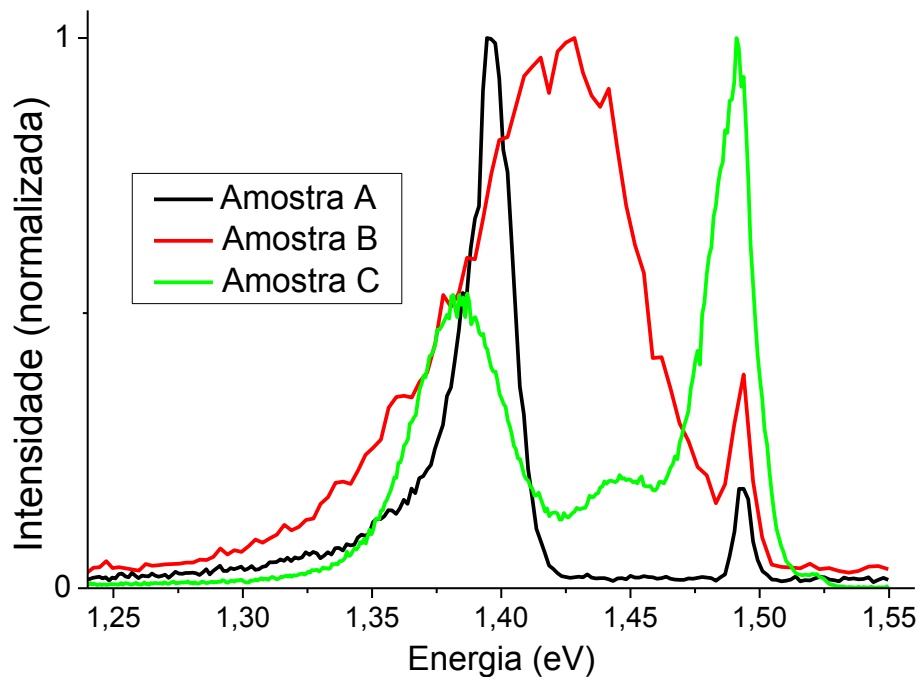


Figura 4.4 – Espectros normalizados das três amostras, para potência de excitação de $110 \mu W$.

Nas figura 4.4, apresentamos espectros de PL de todas as três amostras, com intensidades normalizadas, para comparação. As amostras A e B apresentam as emissões atribuídas a pontos quânticos mais intensos do que a emissão da recombinação D-A do GaAs, enquanto que na amostra C, ocorre o oposto. Isso está relacionado com o tempo de recombinação que veremos no item seguinte. Além da diferença nas intensidades relativas, observamos também que a emissão óptica da banda na amostra B é bem mais larga do que as das outras amostras. Isso indica que a inclusão da camada fina de InGaP

RESULTADOS E DISCUSSÕES

no topo da camada de InP introduziu uma variação maior no confinamento dos portadores possivelmente por flutuação maior nos tamanhos dos pontos quânticos e composição das interfaces. Para entendermos melhor esse efeito é necessário um estudo detalhado por microscopia eletrônica para analisarmos as estruturas formadas com a presença da camada de InGaP na parte superior dos pontos quânticos, o que é um ponto a ser investigado no futuro. Nos espectros mostrados na figura 4.4 fica também evidente o alargamento da banda de emissão em 1,495 eV na amostra C comparada com outras amostras, o que sugere a presença de outras emissões além da recombinação doador-aceitador de GaAs, que atribuímos à emissão da WL.

4.1.2 – Resultado das medidas de PL-RT

As figuras abaixo, a partir de 4.5 até 4.8, são imagens da intensidade de PL resolvida no tempo das mesmas amostras mencionadas acima. Em cada imagem o eixo vertical representa o tempo de atraso com relação ao pulso do laser¹, crescendo para baixo, o eixo horizontal representa o comprimento de onda do fóton captado pela *streak camera*, e as cores representam o número de fótons captados. Nas imagens, representamos somente o intervalo

¹ Esse o tempo é referente ao atraso em relação ao sinal do *trigger*, onde podemos controlar a fase.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

correspondente a um período de pulsação do laser. Todas as medidas foram realizadas a temperaturas próximas a 10 K. Em algumas medidas experimentais utilizamos o laser de diodo (figuras 4.5 a 4.7) e em outras o laser de Ti-safira (somente para a amostra C, figura 4.8). Para podermos observar tempos longos de decaimento de PL utilizamos o laser de diodo, por ter frequência de repetição dos pulsos variável de 0 a 100 MHz, enquanto que no laser de Ti-safira essa frequência é fixa, de 80 MHz. Porém o laser de diodo tem baixa potência, no máximo uma média de alguns miliwatts a 100 MHz e o laser de Ti-safira pode atingir centenas de miliwatts.

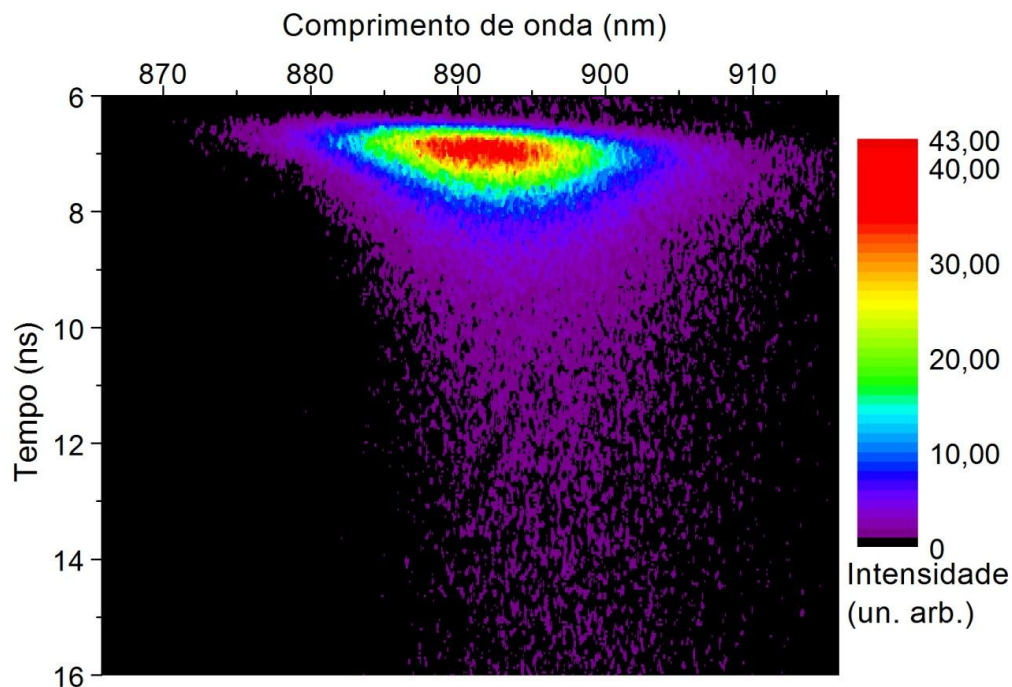


Figura 4.5 – Imagem de PL resolvida no tempo da **amostra A** realizada para repetição do laser (de **diodo**) a **10ns**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

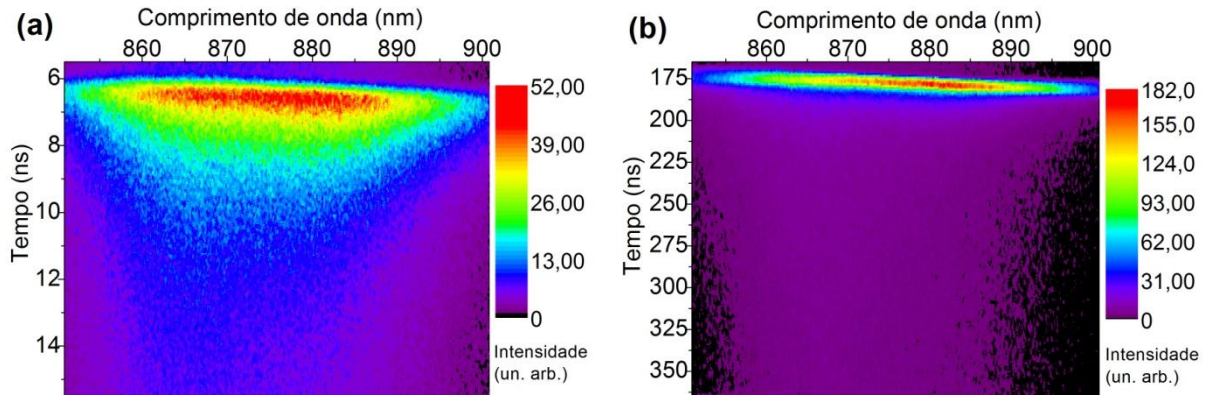


Figura 4.6 – Imagens de PL resolvida no tempo da **amostra B** realizada para repetição do laser (de **diodo**) a: (a) 10ns; (b) 200ns.

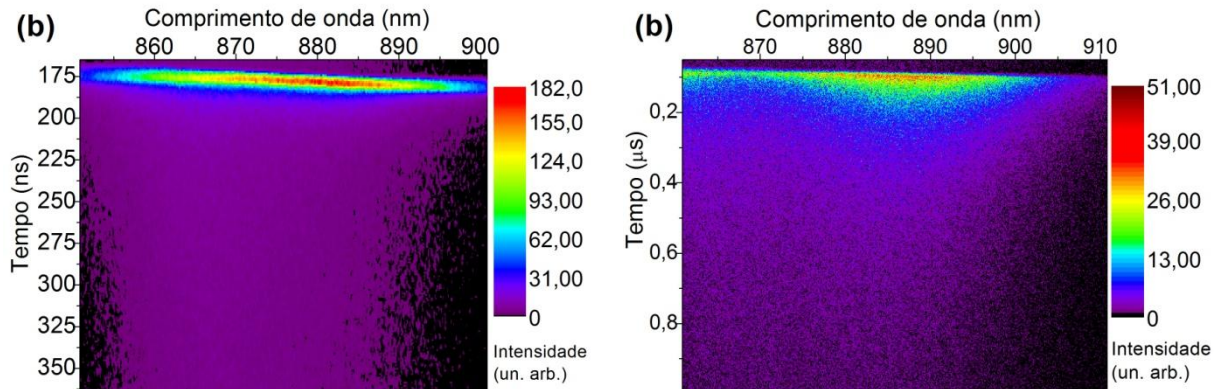


Figura 4.7 – Imagens de PL resolvida no tempo da **amostra C** realizada para repetição do laser (de **diodo**) a: (a) 200ns; (b) 1μs.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

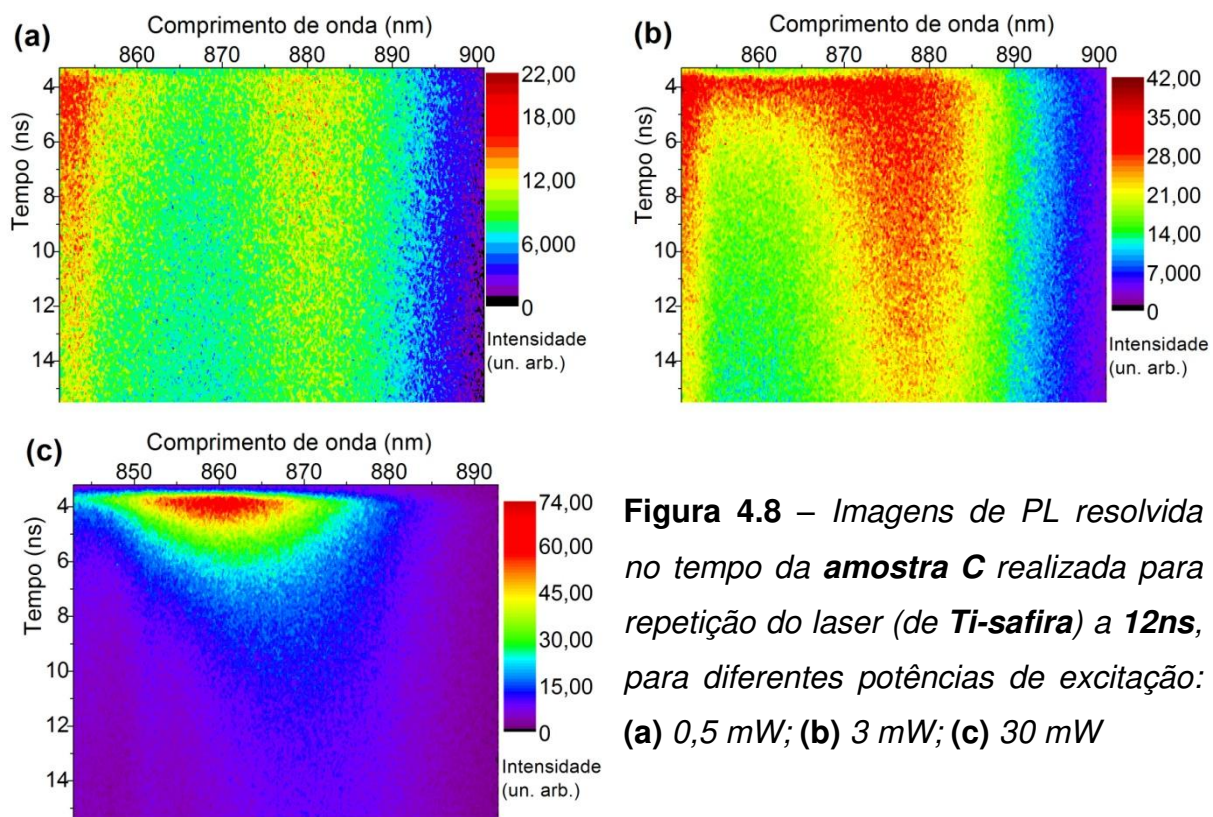


Figura 4.8 – *Imagens de PL resolvida no tempo da amostra C realizada para repetição do laser (de Ti-safira) a 12ns, para diferentes potências de excitação: (a) 0,5 mW; (b) 3 mW; (c) 30 mW*

Através das imagens de PL-RT das figuras 4.5 a 4.8 podemos ter ideia do tempo de decaimento das emissões ópticas nessas amostras, cuja análise será mostrada adiante. Para a amostra A (fig 4.5), por exemplo, o tempo de decaimento é menor do que a separação entre os pulsos do laser de 10 ns (100 MHz do laser de diodo) e deve ser da ordem de alguns nano-segundos. A amostra B (fig. 4.6) apresenta um sinal que cai rapidamente, como na amostra A, e uma componente relativamente fraca que ainda persiste quando chega o pulso seguinte do laser de diodo, para repetição a 10 ns. Porém, para a repetição a 200 ns, o sinal decai bastante entre os pulsos. No caso da amostra C

RESULTADOS E DISCUSSÕES

(fig. 4.7, laser de diodo), tivemos de usar a repetição de 200 ns e 1 μ s para observarmos o decaimento. Realizamos também medidas com o laser de Ti-safira (fig. 4.8) para aplicarmos uma potência maior de excitação para estudarmos o efeito de intensidade de excitação no tempo de vida dos portadores. Nesses dados, observamos um decaimento rápido quando aplicamos uma potência alta de 30 mW. Para potências baixas do laser, 3 e 0,5 mW, o decaimento é longo, maior do que o tempo de repetição dos pulsos de laser (12 ns).

Para análise dos resultados das medidas, cada imagem foi dividida em 10 intervalos de 5 nm cada no eixo horizontal e a intensidade foi integrada nesse intervalo de comprimento de onda. As figuras 4.9 a 4.16 mostram os gráficos da intensidade de PL em função do tempo na escala logarítmica para todas as medições acima nas três amostras. Para facilitar a visualização, colocamos somente 5 curvas por figura.

Vimos, no capítulo 2, que o decaimento de PL de um centro de recombinação radiativa é monoexponencial, portanto, usando escala logarítmica no eixo de intensidade de PL, o gráfico correspondente seria uma linha reta. As curvas de decaimento de PL da amostra padrão (A), mostradas na figura 4.9, de fato apresentam linhas retas

RESULTADOS E DISCUSSÕES

em duas regiões temporais, indicando dois decaimentos exponenciais: uma componente rápida, que é dominante, e outra lenta. Esta última, porém, tem um sinal bastante fraco, por isso não é fácil de visualizar na imagem de PL-RT da figura 4.5.

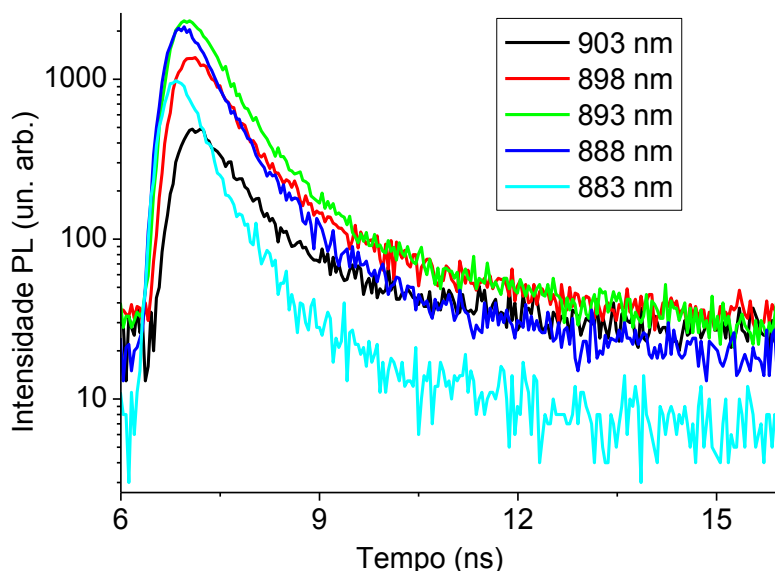


Figura 4.9 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra A**, para repetição do laser a **10ns**, obtidas a partir da imagem da figura 4.5.

Para a amostra B (fig. 4.10), que contém uma camada de InGaP apenas na interface superior, observa-se decaimentos similares aos da amostra A, porém com intensidade da componente longa um pouco mais forte. Os tempos de decaimento são levemente maiores do que os da amostra A. Realizamos, também, medidas com o período dos pulsos do laser longo (200 ns) para analisar a componente longa. Nas curvas correspondentes, (fig. 4.11) fica realmente nítida a presença da componente longa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

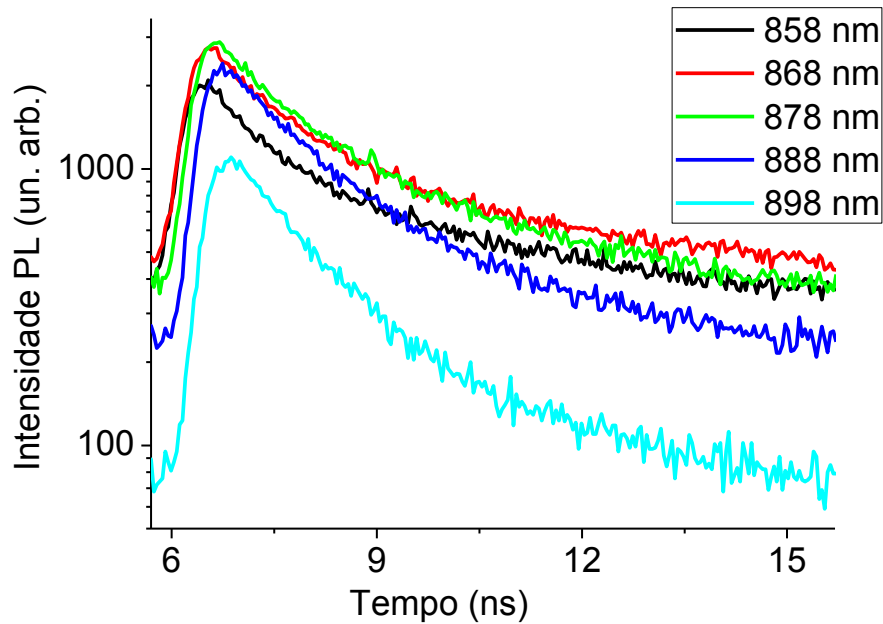


Figura 4.10 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra B**, para repetição do laser a **10ns**, obtidas a partir da imagem da figura 4.6(a).

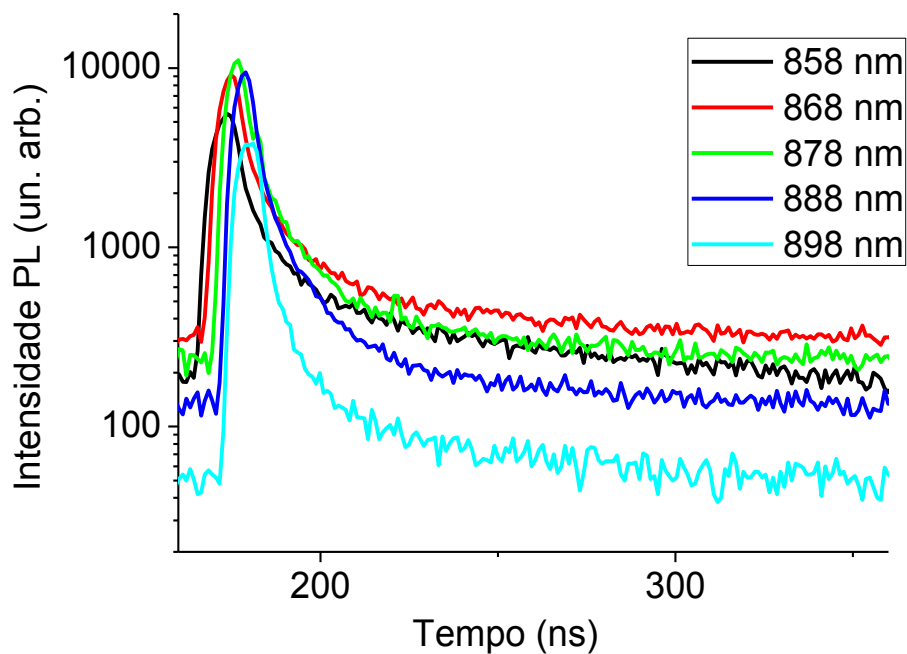


Figura 4.11 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra B**, para repetição do laser a **200ns**, obtidas a partir da imagem da figura 4.6(b).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

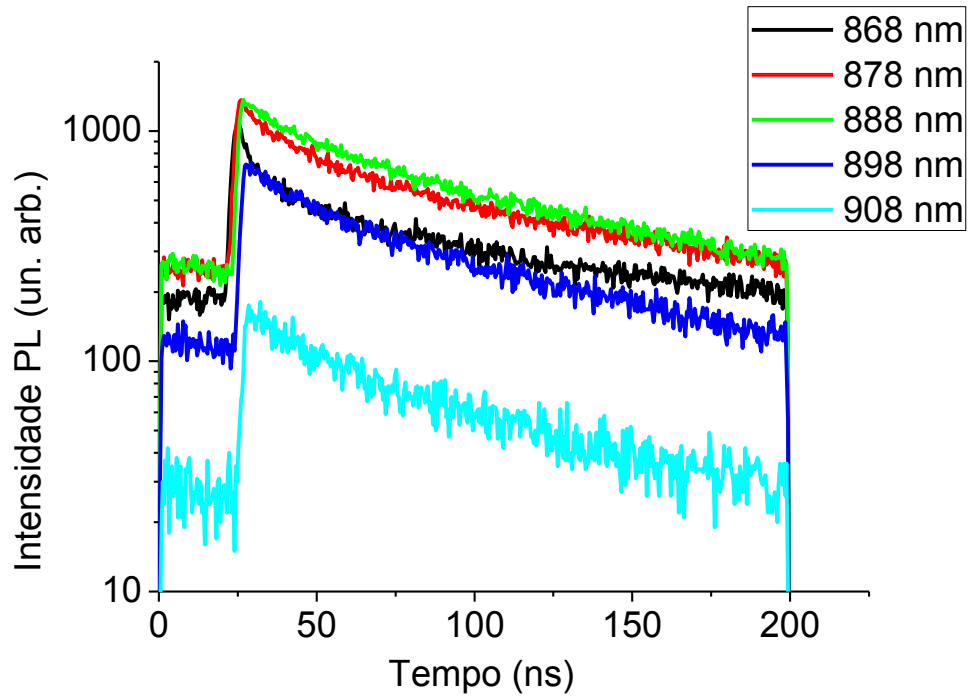


Figura 4.12 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra C**, para repetição do laser a **200ns**, obtidas a partir da imagem da figura 4.7(a).

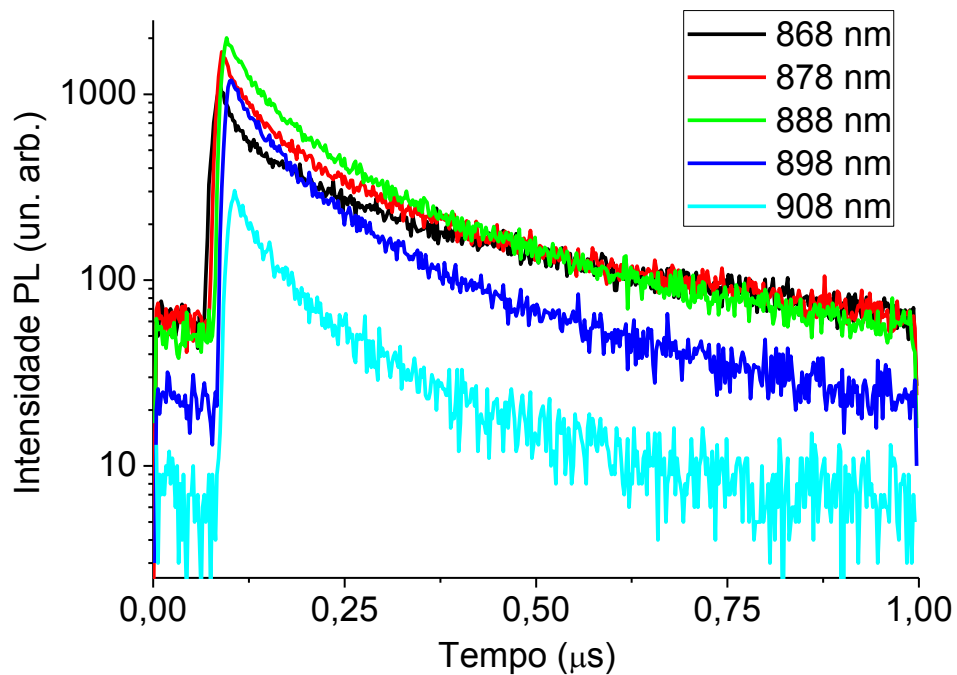


Figura 4.13 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra C**, para repetição do laser a **1μs**, obtidas a partir da imagem da figura 4.7(b).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

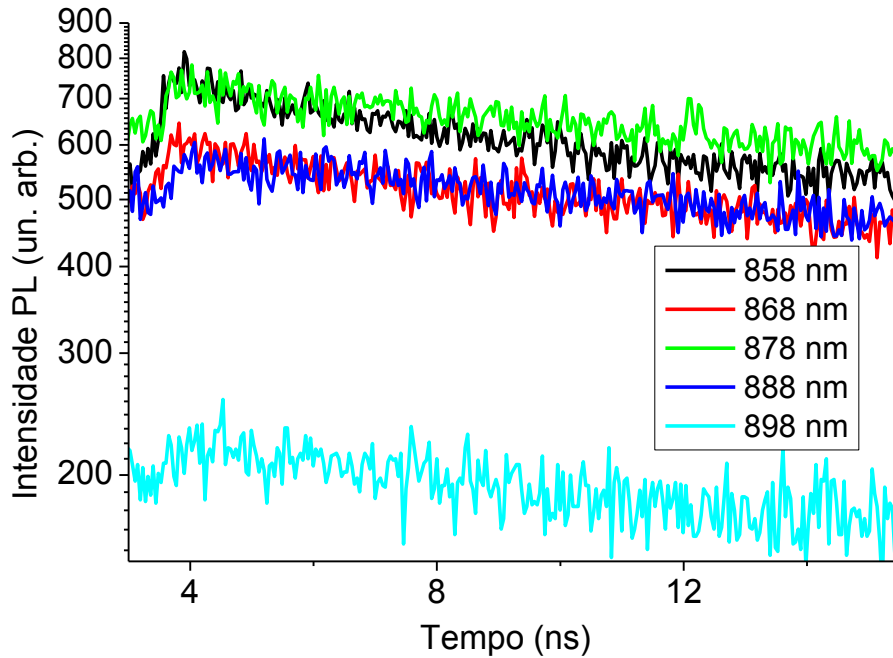


Figura 4.14 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra C**, para repetição do laser a **12ns** e potência de excitação a **0,5mW**, obtidas a partir da imagem da figura 4.8(a).

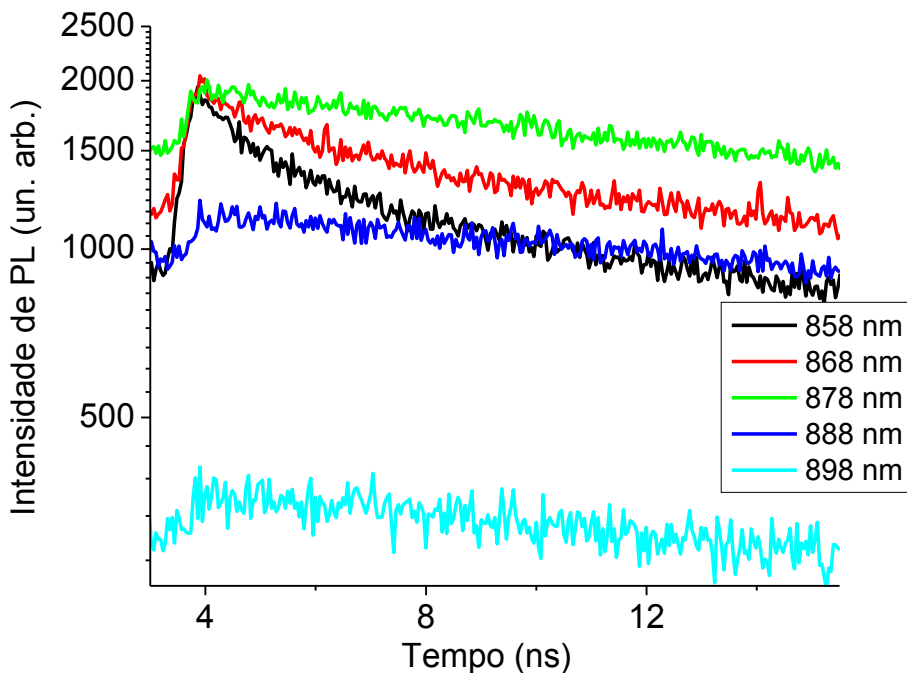


Figura 4.15 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra C**, para repetição do laser a **12ns** e potência de excitação a **3mW**, obtidas a partir da imagem da figura 4.8(b).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

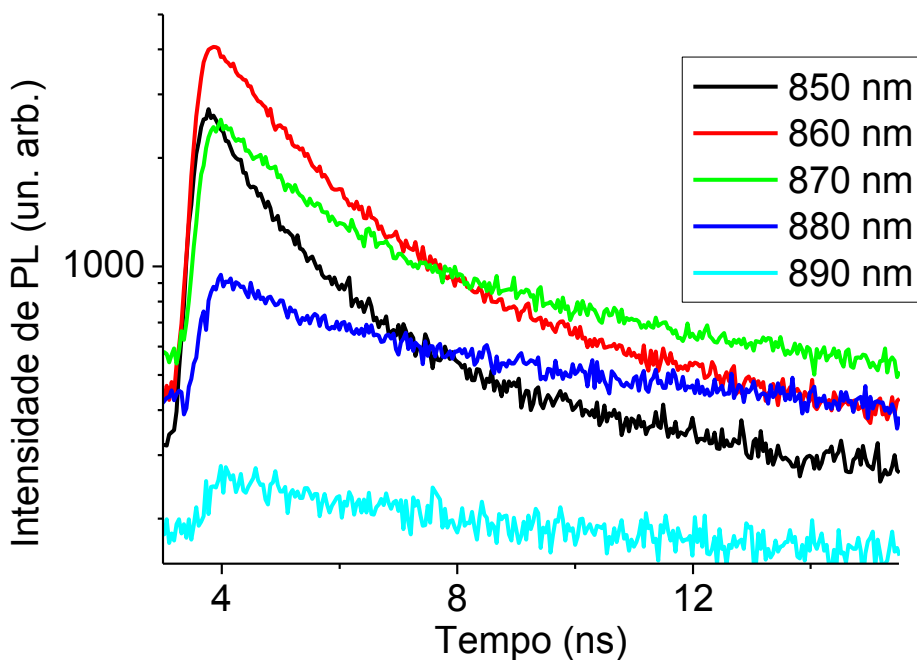


Figura 4.16 – Curvas de decaimento de PL para a **amostra C**, para repetição do laser a **12ns** e potência de excitação a **30mW**, obtidas a partir da imagem da figura 4.8(c)

Para a amostra C (figs. 4.12 a 4.16), que contém camadas de InGaP em ambas as interfaces, observa-se decaimentos de PL longos e aparentemente não exponenciais. Mesmo para o período dos pulsos do laser de 1 μ s (fig. 4.13), o sinal de emissão ainda não decaiu completamente, porém está bem fraco comparado com a medida com 200 ns (fig. 4.12). Nas medidas realizadas com o laser de Ti-safira, o decaimento é realmente longo quando a potência do laser é baixa, 0,5 mW. As curvas de decaimento (fig. 4.14) são praticamente linhas retas. No entanto, quando aumentamos a potência do laser, surge uma

RESULTADOS E DISCUSSÕES

componente curta, superposta àquela componente longa. Portanto, o tempo de decaimento é sensível à intensidade de excitação. Isso pode ser influência do efeito de muitos portadores.

Para fins de quantificação dos tempos de decaimento de PL e comparação entre amostras, foram feitos ajustes com curvas de decaimento exponencial, bi-exponencial ou tri-exponencial e, por simplicidade, não incluímos o tempo relativo à subida proveniente do reservatório (atribuído à WL nesse caso):

$$I_{PL}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.1)$$

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.2)$$

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.3)$$

Onde τ_i 's são os tempos de decaimento de PL e A_i 's são coeficientes relacionados com as taxas de recombinação ou amplitude das emissões ópticas, parâmetro importante para comparar as intensidades relativas entre as componentes curtas e longas em cada curva de decaimento. O apêndice B mostra alguns ajustes feitos com essas e outras funções.

Para a amostra C, a forma dos gráficos para tempos maiores não aparenta ser de uma superposição de exponenciais e sim uma

RESULTADOS E DISCUSSÕES

variação contínua da taxa de decaimento. Mesmo assim, utilizamos funções biexponenciais, que ajustam relativamente bem os gráficos para cada faixa de tempo medido, para quantificar o decaimento desta amostra e comparar com os dados das amostras A e B.

Nas figuras 4.17 a 4.21, são apresentados os tempos de decaimento obtidos com o ajuste das funções exponenciais versus energia de emissão, juntamente com seu espectro integrado no tempo para visualizar a região de emissão óptica, e razão entre os coeficientes A_i (exceto para alguns gráficos da amostra C, onde o ajuste foi feito com uma exponencial simples). Omitimos alguns pontos para energias (ou comprimentos de onda) onde a emissão é fraca, abaixo de 5% do máximo, de acordo com o espectro integrado, que ficam nos dois extremos das bandas de emissão.

Na figura 4.17, apresentamos os tempos de decaimento para a amostra padrão (A). Os tempos de decaimento curtos observados nessa amostra são aproximadamente $0,6 \text{ ns}$, o valor é da mesma ordem de grandeza comparado com os dados obtidos anteriormente em outras amostras similares [10,11,12]. A componente longa é de alguns nano-segundos e tem a amplitude muito menor do que a

RESULTADOS E DISCUSSÕES

componente rápida, chegando no máximo à ordem de 10%, portanto é praticamente desprezível.

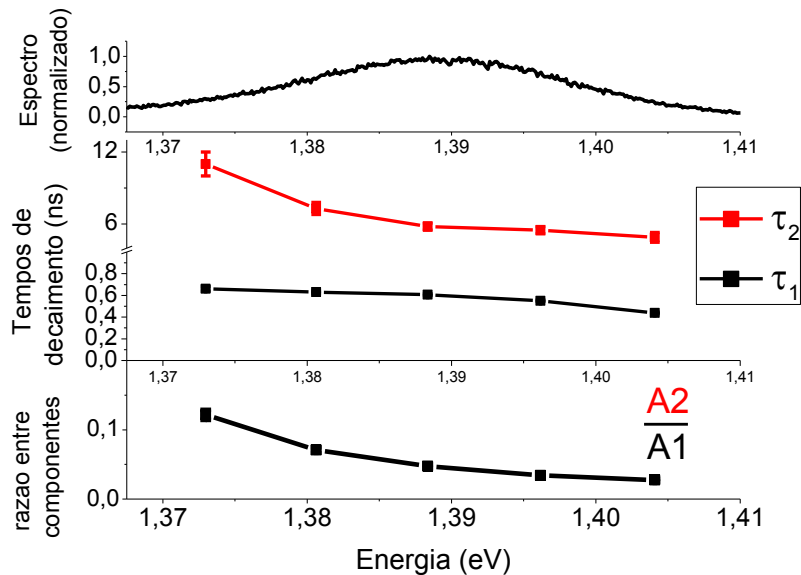


Figura 4.17 – Tempos de decaimento e razão entre os coeficientes de decaimento longo e curto para a **amostra A**, bem como o espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser (diodo) a **10ns**

Na amostra B (figs. 4.18, 4.19), os tempos, chamados rápidos e médios, são similares aos tempos obtidos na amostra padrão para o pulso de laser com período de *10 ns* (fig. 4.18). Porém a componente de tempo médio, o que corresponde ao tempo longo da amostra A, tem um sinal relativo maior do que o caso da amostra A (compare as figuras 4.17 e 4.18). Para medidas realizadas com período maior do laser, obtivemos três tempos de decaimento, no entanto, atribuímos esses três tempos como uma consequência do decaimento não

RESULTADOS E DISCUSSÕES

exponencial, principalmente para os de tempos longos cuja componente tem sinal bastante fraco, como mostrado na figura 4.19.

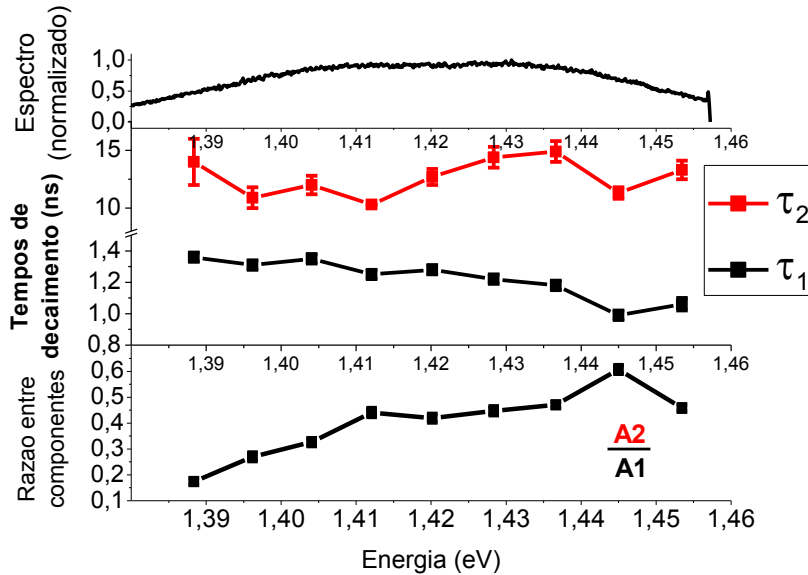


Figura 4.18 – Tempos de decaimento e razão entre os coeficientes de decaimento longo e curto para a **amostra B**, bem como o espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser (diodo) a **10ns**.

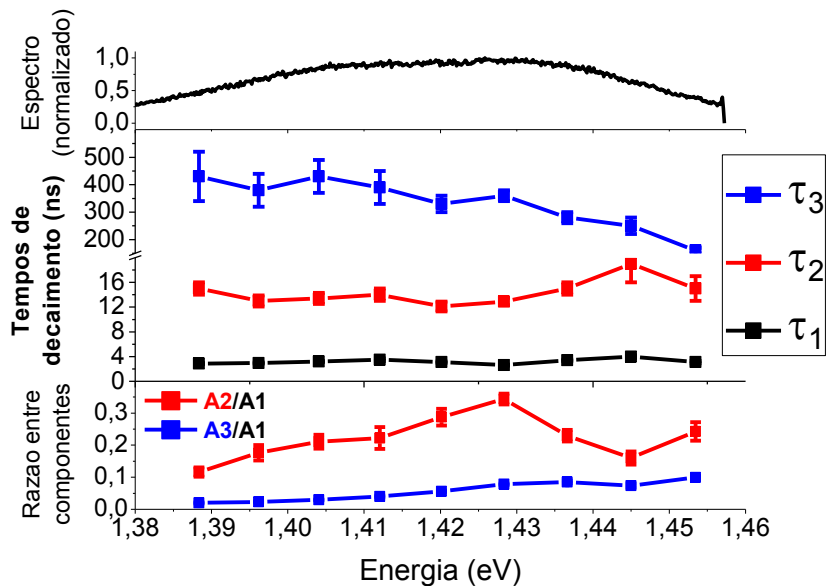


Figura 4.19 – Tempos de decaimento e razão entre os coeficientes de decaimento longo e curto para a **amostra B**, bem como o espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser (diodo) a **200ns**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a amostra C (figs 4.20, 4.21), como mencionado acima, o tempo é muito longo e o decaimento de PL tem comportamento não exponencial. Acreditamos que a taxa de decaimento varie com o tempo: ajustando com uma função biexponencial obtivemos inclusive valores diferentes para períodos de *200* e *1000 ns* (fig 4.20). De qualquer forma, o tempo de decaimento varia de dezenas a centenas de nano-segundos, o que sugere que os elétrons e os buracos nessa amostra estão separados espacialmente, indicando a influência da camada de InGaP nas interfaces sobre o sistema. Para medidas realizadas com o laser de Ti-safira, com períodos de *12 ns* (fig. 4.21), observamos uma única componente exponencial longa, para as potências menores, ou duas componentes para potências maiores. O tempo curto é de alguns nano-segundos e o tempo longo também diminui quando aumentamos a potência do laser para 30 mW.

Comparando os resultados acima de transientes de PL entre as três amostras, observamos que os tempos de decaimento aumentam conforme adicionamos as camadas de InGaP, e as amplitudes de decaimento dos tempos mais longos (A_{longo}) aumentam em relação às amplitudes dos tempos mais curtos. No caso geral, não observamos uma variação significativa nos tempos de decaimento com a energia de

RESULTADOS E DISCUSSÕES

emissão. Isso sugere que os tempos de recombinação nessas amostras não dependem do tamanho dos pontos quânticos, o que vai contra os resultados dos cálculos teóricos realizados pelo Prof. Dr. Antonio J. R. Madureira, da Universidade Federal de Uberlândia, *campus* Ituiutaba [17]. Pelos dados teóricos, quanto maior é o tamanho do ponto quântico, menor é a superposição de função de onda entre o elétron e o buraco, aumentando assim o tempo de recombinação. A não dependência dos tempos de decaimento com o tamanho dos pontos quânticos em nossas amostras pode ter uma relação com o efeito de mistura de átomos na interface.

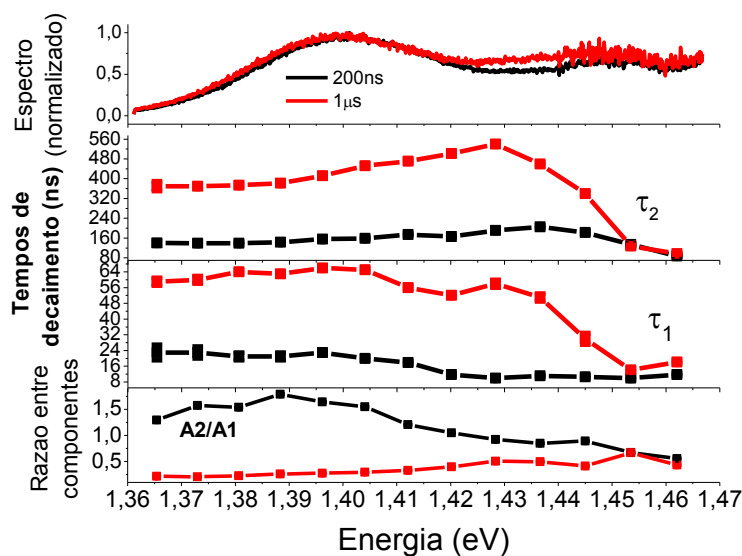


Figura 4.20 – *Tempos de decaimento e razão entre os coeficientes de decaimento longo e curto para a amostra C, bem como o espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser (diodo) a 200ns e 1µs.*

RESULTADOS E DISCUSSÕES

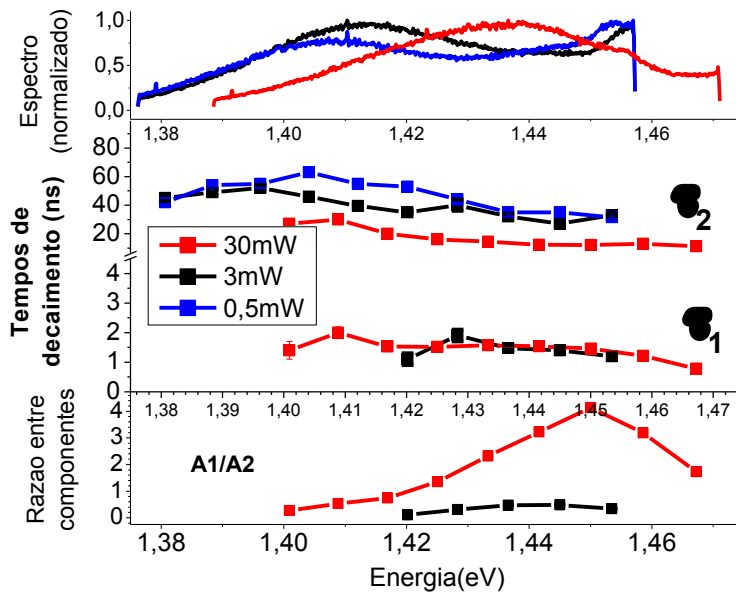


Figura 4.21 – *Tempos de decaimento e razão entre os coeficientes de decaimento curto e longo para a amostra C, bem como o espectro (integrado no tempo) de PL normalizado, para repetição do laser (Ti-safira) a 12ns.*

Para facilitar a comparação entre amostras apresentamos na Tabela 4.1 o resumo dos tempos de decaimento obtidos para cada amostra, bem como aqueles obtidos para pontos quânticos sem coberturas de GaAs [13,14]. Na amostra sem a cobertura, o tempo de decaimento de PL é também longo, porém fica na faixa de 10 ns, menores que os tempos obtidos para a amostra C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.1 – Tempos de decaimento (da componente dominante) aproximados, para diferentes condições de crescimento.

Amostra	Tempo de decaimento da componente dominante (ns)
A (Padrão) – Sem InGaP	0,4 – 0,6
B – InGaP na interface superior	1,0 – 1,4
C – InGaP em ambas interfaces	20 – 180
Sem InGaP e sem cobertura de GaAs [13,14]	10

4.2 – Discussão dos Resultados

4.2.1 – Efeito de interface

Os tempos de decaimento curtos observados para a amostra padrão e já tinham sido atribuídos, em trabalhos anteriores [13,14], à mistura de átomos nas interfaces que ocorre durante o crescimento de amostras, formando ligas e facilitando a localização dos buracos próximos aos elétrons. Essa conclusão foi obtida quando foram comparados os resultados encontrados para a amostra padrão e a amostra sem a cobertura da camada de GaAs sobre os pontos quânticos de InP [13,14]. Na amostra sem a camada de cobertura observaram-se tempos longos de decaimento de PL, da ordem de 10ns, o que corrobora a interface de tipo II entre InP e GaAs. Esse

RESULTADOS E DISCUSSÕES

tempo deveria ser mais longo para pontos quânticos maiores, mas não foram observados tempos maiores que ~ 10 ns, e isso foi atribuído a presença de estados de superfície dos pontos quânticos de InP que capturam os portadores e recombina não radiativamente, limitando o tempo efetivo de decaimento de PL ($\tau_{QD}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nrad}^{-1}$, $\tau_{QD} < \tau_{nrad}$). Quando cobrimos os pontos quânticos de InP com uma camada de GaAs, que foi o caso da amostra padrão, foi observada uma redução significativa no tempo de decaimento, para tempos menores que 1 ns. Esse fato foi atribuído ao efeito de mistura de átomos na interface superior, principalmente, na região do ápice do ponto quântico, onde poderia ocorrer a mistura de átomos durante a troca de P por As na interface [18], conhecida como efeito de troca no ápice em ponto quântico. A introdução de As poderia, portanto, formar ligas contendo As, que reduz significativamente a energia do *gap* e isso poderia confinar o buraco na região da interface, aproximando-o do elétron. Na interface inferior, por outro lado, baseado nos dados das amostras de pontos quânticos não cobertos, deve ter pouco efeito de mistura de átomos comparado com a interface superior. Essas conclusões foram, portanto, obtidas nos trabalhos anteriores e os trabalhos desenvolvidos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

nessa dissertação trazem novos resultados, que descreveremos a seguir.

Na amostra B, quando cobrimos os pontos quânticos com GaAs, introduzindo uma camada de InGaP na interface superior, que a princípio evitaria a formação de ligas contendo As, obtivemos praticamente o mesmo tempo de decaimento observado na amostra A, com pequeno aumento no tempo e na intensidade relativa da componente de tempo longo. Esse resultado aumentou a suspeita de que na interface inferior também deveria ocorrer mistura de átomos formando ligas contendo As. Essa mistura deve estar relacionada com o efeito de interdifusão, onde a mistura aumenta com o aumento do tempo de crescimento. Isso pode ter ocorrido durante o crescimento da camada de cobertura de GaAs, pois na amostra sem cobertura, o crescimento foi encerrado e a amostra foi resfriada.

O fato de obtermos um tempo longo de decaimento de PL na amostra com inclusão de InGaP nas duas interfaces (amostra C) de fato corrobora a atribuição do efeito de interdifusão na interface inferior InP/GaAs na amostra B. Em resumo, nas amostras A e B deve ocorrer mistura de átomos nas duas interfaces devido aos efeitos de interdifusão e troca de átomos da família V. Em ambas as amostras o

RESULTADOS E DISCUSSÕES

efeito de interdifusão durante o crescimento da camada de cobertura de GaAs afeta significativamente as duas interfaces, mesmo a interface entre InP e InGaP da amostra B. No entanto, a interface contendo compostos de As forma uma liga ternária ou quaternária que pode ter energia do *gap* menor do que a do ponto quântico, localizando o buraco na interface.

Salientamos que o efeito de interdifusão deve ocorrer também entre as interfaces GaAs/InGaP e InGaP/InP na amostra C. Na interface GaAs/InGaP, o efeito de interdifusão é bastante conhecido e é um efeito relativamente significativo, como foi observado na tese de doutorado do J. Bettini [19]. No caso da interface InGaP/InP, é pouco estudado e tem poucas informações sobre esse efeito na literatura. Este último, por não ter arsênio, não tem como formar um poço de potencial (liga com a energia de *gap* menor) para localizar o buraco próximo ao ponto quântico. No entanto, a interface GaAs/InGaP pode formar uma liga que localize o buraco, porém estará mais afastado do ponto quântico. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas na amostra C em colaboração com Luiz Tizei (DFA-IFGW-Unicamp), na época aluno de doutorado orientado pelo Prof. Dr. Daniel Ugarte (DFA-IFGW-Unicamp), e observamos a

RESULTADOS E DISCUSSÕES

presença da camada de InGaP nas duas interfaces. Porém, por causa da mistura de átomos formando ligas devido ao efeito de interdifusão, não é possível indicar com clareza onde começa ou termina a camada de InGaP e por isso é difícil de estimar a sua espessura, mas estimamos ser menor que ~ 5 nm nas duas interfaces. Os buracos nessa amostra estão, portanto, localizados na interface entre GaAs/InGaP.

4.2.2 – Presença de duas componentes exponenciais

Mencionamos, no capítulo 2, que é possível observar duas componentes de decaimento quando temos dois reservatórios de portadores. O primeiro reservatório, no nosso caso, poderia ser o poço quântico para elétrons, na WL, cujos estados têm energia acima dos estados discretos dos pontos quânticos. O segundo reservatório poderia ser dos buracos na região das interfaces formando poços quânticos (devido a formação de ligas na interface GaAs/InGaP) que poderiam transferir buracos para os estados ligados nas redondezas dos pontos quânticos atraídos pelos elétrons. Para comprovarmos essa hipótese seria necessário um estudo mais detalhado sobre a dinâmica dos portadores e análise microscópica do sistema. Outra hipótese para

RESULTADOS E DISCUSSÕES

obtermos duas componentes de decaimento de PL é a presença de dois grupos de pontos quânticos que emitem à mesma energia, mas possuem tempos de decaimento distintos. Essa pode ser a possível causa de termos duas exponenciais observadas nas emissões ópticas nas amostras A e B. Um conjunto de pontos quânticos emite com tempo curto e outro com tempo longo, porém contendo menor população para o segundo conjunto.

Pelas condições experimentais utilizadas no trabalho a quantidade de portadores fotocriados (estimada menor que $10^{10}/\text{cm}^2$) é pequena comparada com a densidade de pontos quânticos (maior que $10^{11}/\text{cm}^2$), por isso acreditamos que os reservatórios da primeira hipótese se esvaziam rapidamente transferindo todos os portadores para a região de pontos quânticos. Portanto, descartamos a primeira hipótese e o decaimento biexponencial é atribuído à presença de dois conjuntos de pontos quânticos emitindo com tempos de decaimento distintos.

Na nossa análise, descartamos também a hipótese de termos mais de um éxciton dentro de um mesmo ponto quântico, o que poderia produzir também dois decaimentos. A estimativa da densidade de

RESULTADOS E DISCUSSÕES

portadores que injetamos na amostra é menor do que a densidade de pontos quânticos estimados para essas amostras.

4.2.3 – Decaimento não exponencial

Para explicar o comportamento não exponencial da intensidade de PL na amostra C, é importante tratar vários pontos possíveis que poderiam contribuir para obtermos esse resultado:

- i) Na discussão da teoria, consideramos as *taxas de transferências constantes*, o que pode deixar de ser verdade, por exemplo, se os QDs estiverem ocupados com mais de um éxciton: a transferência dos elétrons dos reservatórios (WL) para os QDs serão restringidas, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Conforme os QDs ocupados por dois elétrons perdem o segundo elétron, sua taxa de transição diminui, alterando a taxa de emissão da amostra com o tempo. Como mencionado acima, o fato de termos uma densidade pequena de portadores fotocriados comparada com a densidade de pontos quânticos, teremos baixa probabilidade de termos mais de um éxciton por ponto quântico, por isso nós descartamos esta possibilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- ii) Outro fator que pode contribuir com o decaimento não exponencial é a variação rápida do tempo de recombinação com o tamanho dos pontos quânticos. Os cálculos teóricos [17] mostram que os tempos de recombinação dos pontos quânticos de InP/GaAs (considerando interfaces abruptas) tem uma dependência significativa com o tamanho dos pontos quânticos, isto é, com a energia de transição. Se tivermos dois conjuntos de pontos quânticos com a mesma energia de transição, mas com formatos diferentes, eles podem ter tempos de recombinação diferentes, obtendo uma mistura de decaimentos com tempos diferentes. Pode ser, portanto, uma característica de pontos quânticos tipo II. No nosso caso, é possível que esse efeito tenha contribuído para a obtenção do decaimento não exponencial. No entanto, para verificarmos essa hipótese temos de realizar simulações e medidas experimentais adicionais, como análise química e estrutural dos pontos quânticos. Não pudemos, com os dados que dispomos atualmente, chegar a uma conclusão definitiva sobre o caso.

Capítulo 5 – Conclusão

Este trabalho teve uma contribuição importante sobre as propriedades ópticas de pontos quânticos de InP/GaAs, onde esclarecemos algumas questões abertas sobre o material. Uma das questões abertas é a origem do tempo curto de decaimento de emissão óptica, e a outra, que está diretamente relacionada com a primeira, é se a interface é realmente do tipo II. Uma das suspeitas ou especulações é a qualidade das interfaces entre InP e GaAs, isto é, se ocorre mistura nas interfaces formando ligas modificando completamente o perfil de potencial do sistema favorecendo a superposição das funções de onda do elétron e do buraco. Neste sentido, realizamos estudos com amostras preparadas em diferentes condições de interfaces, introduzindo ou não a camada de InGaP, que apresenta a energia do *gap* maior do que a do InP e GaAs. Realizamos medidas de fotoluminescência no modo contínuo e resolvida no tempo e concluimos que as emissões ópticas são bastante sensíveis às condições de interfaces.

Seguindo o histórico dos resultados obtidos em estudos anteriores, comparando medidas de tempos de decaimento de

CONCLUSÃO

fotoluminescência de pontos quânticos de InP/GaAs com e sem a camada de cobertura de GaAs [13,14], e juntando com os nossos resultados experimentais, concluímos que tanto as interfaces inferiores e superiores da junção InP/GaAs tem forte mistura de átomos formando ligas contendo As. Essa conclusão foi possível por causa da camada de InGaP que, introduzida na interface superior, forma uma liga na interface InP/InGaP com energia do *gap* maior do que a do InP, ao contrário do caso da liga contendo As que teria um *gap* menor do que o do InP. Portanto, para o caso da liga sem As, formar-se-ia uma barreira para o elétron.

Um dos resultados mais importantes obtidos nesse trabalho é a observação do tempo longo de decaimento de PL na amostra contendo camadas de InGaP em ambas as interfaces. O tempo longo indica a separação espacial de cargas entre o elétron e o buraco. Além disso, mostra que o perfil de potencial na interface InP/GaAs, se ela fosse abrupta, é do tipo II. Caso contrário, mesmo com a presença da camada fina de InGaP, resultaria em um tempo de decaimento curto, caso de pontos quânticos do tipo I.

A introdução da camada de InGaP é, portanto, uma alternativa para obtermos um sistema onde o elétron e o buraco ficam separados

CONCLUSÃO

especialmente. Porém, antes disso, é necessário otimizar a espessura da camada de InGaP nas interfaces para que se possa utilizar esse tipo de pontos quânticos para manipular a localização da função de onda dos portadores e aproveitar o sistema para estudos futuros sobre efeitos de muitos portadores e de dinâmica de spin para processos longos de relaxação de spin.

Fica aberta, no entanto, a questão do comportamento não exponencial do decaimento nesse sistema. Esse comportamento pode estar relacionado com a estrutura tipo II, onde o tempo de recombinação é fortemente dependente do tamanho dos pontos quânticos, porém os dados obtidos até então não são suficientes para chegarmos a uma conclusão definitiva e pode ser objeto de uma nova investigação.

Apêndice A – Condições de Crescimento

O sistema de CBE, modelo Riber 32, utilizado para o crescimento das amostras, está esquematizado na figura A.1. Os hidretos AsH_3 e PH_3 são utilizados como fontes dos átomos do grupo V, enquanto que os compostos organometálicos trimetil-índio (TMI) e trietil-gálio (TEG) são utilizados como fontes dos átomos do grupo III. Os hidretos são decompostos termicamente antes de serem injetados na câmara de crescimento, onde se encontra a amostra aquecida e em alto vácuo. Os vapores organometálicos são levados à camara de crescimento por um fluxo de hidrogênio. Antes do crescimento o substrato de GaAs é mantido a 610°C em uma atmosfera de AsH_3 para desoxidar sua superfície. Uma camada de *buffer* é depositada para minimizar as rugosidades remanescentes e diminuir o grau de impurezas residuais. As tabelas a seguir mostram as condições de crescimento das amostras utilizadas nos experimentos. As tabelas A.1 a A.3 mostram a sequência de crescimento e a duração e temperatura de deposição de cada camada para cada amostra. Nas amostras A e B, depois do crescimento da camada de InP, mantém-se um fluxo de PH_3 por 30 segundos. Na amostra C, após a camada de buffer de

CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

GaAs é mantida uma atmosfera de AsH_3 por 3,5 minutos para mudar a temperatura de crescimento.

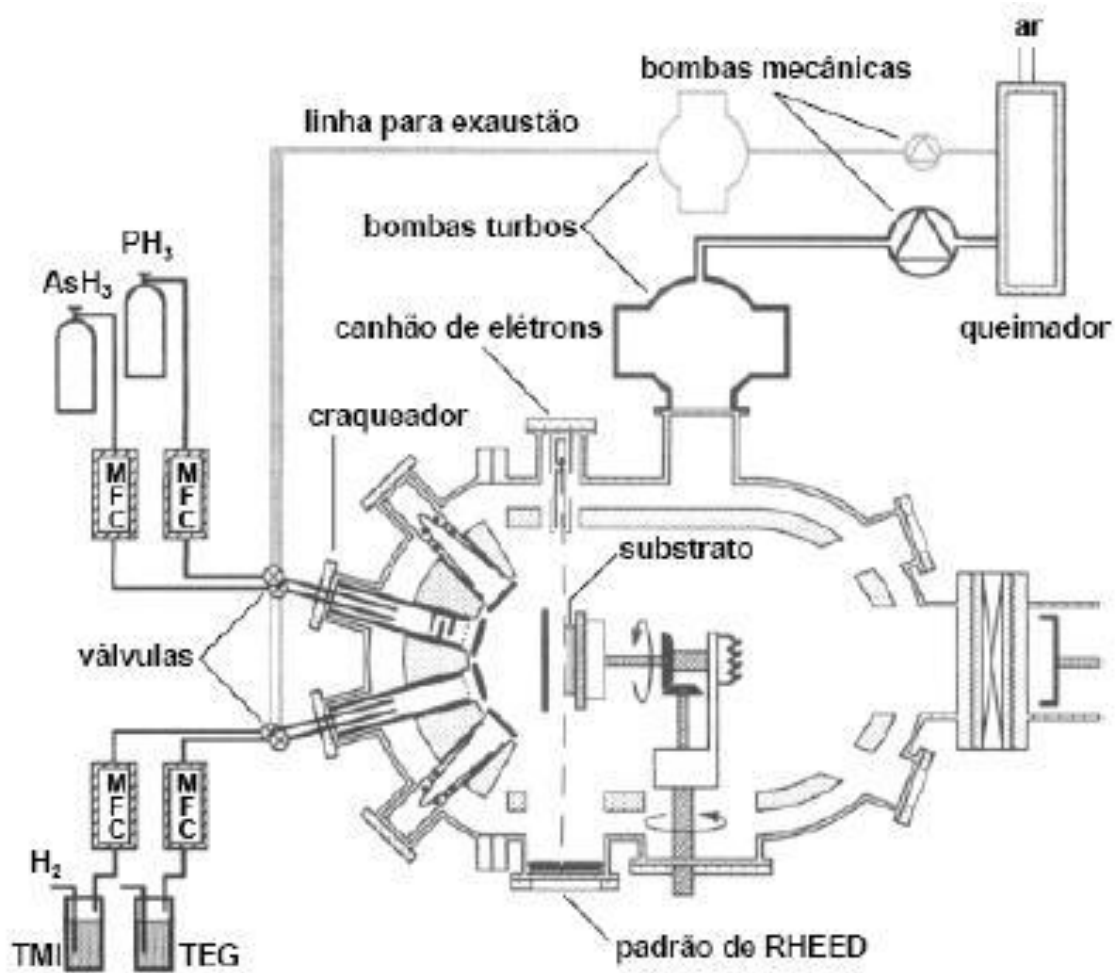


Figura A.1 – Sistema de CBE utilizado para o crescimento das amostras

CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

Tabela A.1 – Condições de crescimento da amostra A (padrão)		
Camada	Duração	Temperatura (°C)
1 – Buffer de GaAs	30 min	540
2 – InP	30 s	500
3 – Cobertura de GaAs	5 min	500

Tabela A.2 – Condições de crescimento da amostra B		
Camada	Duração	Temperatura (°C)
1 – Buffer de GaAs	30 min	540
2 – InP	30 s	500
3 – InGaP	30 s	500
4 – Cobertura de GaAs	5 min	500

Tabela A.3 – Condições de crescimento da amostra C		
Camada	Duração	Temperatura (°C)
1 – Buffer de GaAs	30 min	540
2 – InGaP	30 s	500
3 – InP	30 s	500
4 – InGaP	30 s	500
5 – Cobertura de GaAs	5 min	500

Apêndice B – Ajuste de curvas aos perfis

Mostramos aqui alguns exemplos de ajustes de curvas aos perfis de decaimento de fotoluminescência. A figura B.1 mostra ajustes para o perfil da amostra A em uma faixa de comprimentos de onda centrada em 893nm, para um período de pulsação do laser de 10ns, utilizando as seguintes funções B.1 e B.2 abaixo. Vemos na figura que a função B.2 se ajusta ao perfil melhor do que a função B.1. A figura B.2 mostra ajustes para o perfil da amostra B em uma faixa de comprimentos de onda centrada em 888nm, para um período de pulsação do laser de 200ns, utilizando as funções B.2, B.3 e B.4 abaixo. A função B.2 é a que menos se ajusta ao perfil, enquanto que a função B.3 falha em se ajustar à tendência de decaimento ainda observada para os tempos maiores. Também fizemos ajustes com diferentes tipos de decaimentos exponenciais para os outros perfis e utilizamos para o ajuste final a função que melhor se ajustava (funções 4.1, 4.2 ou 4.3).

$$I_{PL}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B \quad (B.1)$$

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (B.2)$$

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) + B \quad (B.3)$$

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (B.4)$$

AJUSTE DE CURVAS AOS PERFIS

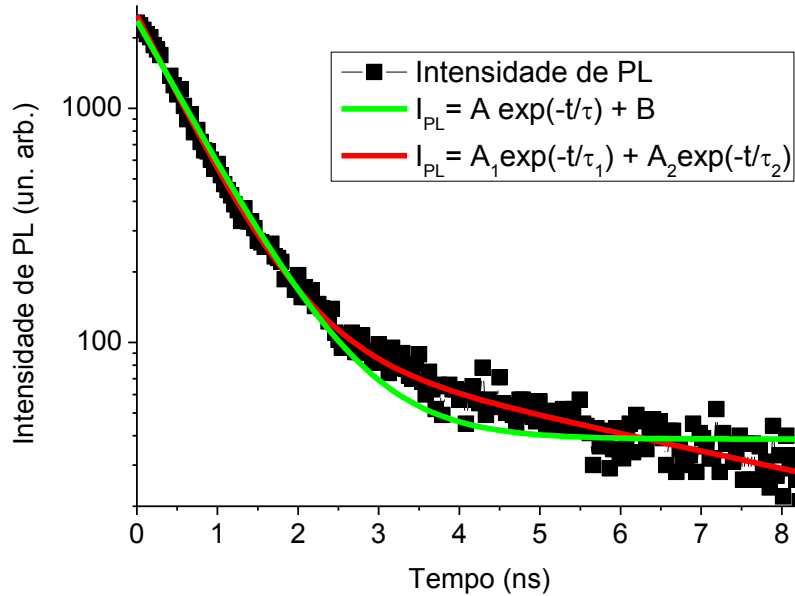


Figura B.1 – Ajuste das funções B.1 e B.2 ao perfil de decaimento da amostra A, em uma faixa de comprimento de onda centrada em 893nm, para o período de pulsação do laser igual a 10 ns.

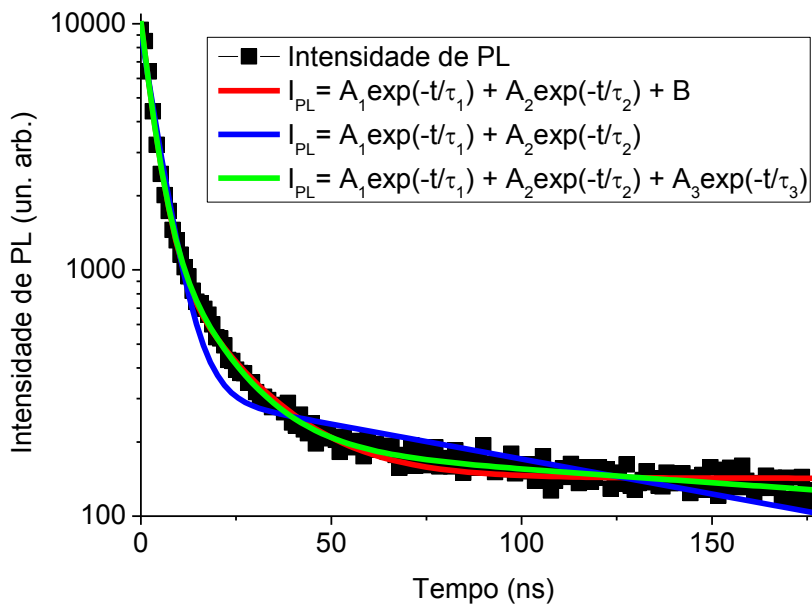


Figura B.2 – Ajuste das funções B.2, B.3 e B.4 ao perfil de decaimento da amostra B, em uma faixa de comprimento de onda centrada em 888nm, para o período de pulsação do laser de 200ns.

Referências

- [1] M. Grundmann, *Nano-optoelectronics* (Springer, Berlin, 2002)
- [2] Costa-Fernandez J M, Pereiro R, Sanz-Medel A, *TRAC-TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY* **25**, 207-218 (2006)
- [3] D.D. Awschalom, N. Samarth and D. Loss, *Semiconductor Spintronics and Quantum computation*, Springer-VErlag, Berlin (2002).
- [4] D. Bimberg, M. Grundmann and N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, New York, 1999)
- [5] M.K.K. Nakaema, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, E. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W. Carvalho Jr., M.Z. Maialle, M.H. Degani, *Appl. Phys. Lett* **81**, 2743 (2002).
- [6] R. Heitz, M. Veit, N.N.Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V.M. Ustimov, P.S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. B* **56**, 10435 (1997)
- [7] Wen-Hao Chang, Yu-An Liao, Wei-Ting Hsu, Ming-Chih Lee, Pei-Chin Chiu and Jen-Inn Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033107 (2008)
- [8] C.-K. Sun, G. Wang, J. E. Bowers, B. Brar, H.-R. Blank, H. Kroemer and M.H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1543 (1996)
- [9] F. Hatami, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov P. Werner, V.M. Ustimov, P.S. Kop'ev and Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. B* **57**, 4635 (1998)
- [10] de Godoy, Marcio Peron Franco, Tese de doutorado, "Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs"- Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [11] Veloso, Aline Bessa, Dissertação de Mestrado, "Propriedades Ópticas de pontos quânticos empilhados de InP/GaAs", - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

REFERÊNCIAS

- [12] A.B. Veloso, M.K.K. Nakaema, M.P.F. de Godoy, J.M.J. Lopes, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, J.R.R. Bortoleto, M.A. Cotta, P.F.P. Fichtner, M. Morschbacher, J.R. Madureira, *Appl. Phys. Lett* **91**, 121917 (2007).
- [13] Gomes, Paulo Freitas, Tese de doutorado, "Propriedades Ópticas de Pontos Quânticos Semicondutores Tipo II"- Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- [14] P.F Gomes, M.P.F de Godoy, G.O Dias, F Iikawa, M.J.S.PBrasil, M.A Cotta, J.R Madureira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 045303
- [15] Bastard, G. "*Wave Mechanics applied to semiconductors heterostructures*", Paris: Les Editions de Physique (1992)
- [16] S. Stobbe, J. Johansen, P.T. Kristensen, J.M. Hvam, P. Lodahl, *Phys. Rev. B* **80**,155307 (2009)
- [17] Justino R. Madureira, Márcio P.F. de Godoy, Maria J.S.P. Brasil, Fernando Iikawa, *Appl. Phys. Lett* **90**, 212105 (2007).
- [18] Benzhong Wang, Fanghai Zhao, Yuheng Peng, Zhi Jin, Yudong Li and Shiyong Liu, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2433 (1998)
- [19] Bettini, Jefferson, Tese de doutorado, "Crescimento de InGaP sobre GaAs por Epitaxia de Feixe Químico"- Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2009.